

ATTI
DELLA
SOCIETÀ DEI NATURALISTI
E MATEMATICI DI MODENA

Vol. LXXXVII-LXXXVIII
(XXXIV-XXXV della Serie VI)



MODENA
SOCIETÀ TIPOGRAFICA MODENESE
ANTICA TIPOGRAFIA SOLIANI

—
1956-1957

CONSIGLIO DI PRESIDENZA

<i>Presidente</i>	Prof. GIUSEPPE LOVERA
<i>Vicepresidenti</i>	{ Prof. ALFONSO DRAGHETTI Prof. CARLO FELICE MANARA (fino al 31-12-1956) Prof. ^{ssa} EUGENIA MONTANARO GALLITELLI (dal 23-5-1957)
<i>Consiglieri</i>	{ Ing. UBALDO MAGIERA Prof. ALBERTO SPADA Prof. LUIGI RICCOBONI (fino al 31-12-1956) Prof. ^{ssa} ANGELINA LEVI Prof. GINO GOLDONI (dal 23-5-1957)
<i>Tesoriere</i>	Prof. DOMENICO GARILLI
<i>Archivista</i>	Sig CARLO MOSCARDINI
<i>Revisori dei conti</i>	{ Prof. LUIGI BARBANTI SILVA Prof. DINO COPPINI

ELENCO DEI SOCI

nel biennio 1956-1957

Aggazzotti dott. Lodovico
Agostinelli prof. Cataldo
Albani prof. Dina
Arich dott. Guido

Balsamo prof. Carlo
Baracchi dott. Franco
Baracchi dott. Pier Paolo
Barbanti Silva prof. Luigi
Barbieri dott. Giorgio
Bartole dott. Attilio
Beccari Grossi dott. Luisa
Beduschi dott. Edda (*)
Berlingozzi prof. Sergio (+)
Benassati rag. Aldo
Bernabei dott. Maria Teresa
Bertolani dott. Mario
Bertolini dott. Dino
Biancani dott. Manfredo
Bignardi prof. Carlo
Bini ing. Mario
Bonacini prof. Cesare
Boscardelli dott. Liliana
Brighenti geom. Giulio (**)
Bronzini dott. Adele
Bruni dott. Giordano (**)
Bulgarelli dott. Angelo

Cameroni dott. Riccardo
Cattaneo prof. Antonio
Cattaneo Augusta (*)
Carta-Satta dott. Giovanni
Chini arch. Domenico
Ciferri prof. Raffaele
Coppini prof. Dino

Coppo prof. Mario
Cortesi dott. Giuseppe
Costa dott. Enzo
Croatto prof. Ugo (**)
Curli prof. Giorgio (*)

Dal Co dott. Laura
Della Casa dott. Bruno
Della Valle ing. Luigi
De Pietri dott. Carlo
Dieci dott. Giovanni (*),
Draghetti prof. Alfonso

Fiorani dott. Mario (**)
Fiori dott. Giorgio
Fontana dott. Ermete

Galli prof. Giuseppe
Gallitelli prof. Paolo
Garilli prof. Domenico
Goldoni prof. Gino

Levi prof. Angelina
Lenzi prof. Mario
Ligabue prof. Livio
Lovera prof. Giuseppe
Lugli dott. Licia

Magenes prof. Enrico
Magiera ing. Ubaldo
Magnoni dott. Gaetano
Manara prof. Carlo Felice (**)
Marchetti-Bertolani prof. Daria
Mayr prof. Giovanna
Melegari dott. Giovanni
Molinari dott. Ugo

Montanaro-Gallitelli prof. Eugenia
Moscardini sig. Carlo
Musajo prof. Luigi

Negodi prof. Giorgio

Pagliani dott. Nino
Papoff prof. Carlo
Perilli-Fedeli prof. Rita
Peyronel prof. Giorgio (*)
Pierucci prof. Mariano
Pignedoli dott. Anna
Pignedoli prof. Antonio
Prometti dott. Anna Maria

Ranzoli dott. Fulvio
Reggiani dott. Maria Paola
Riccoboni prof. Luigi (**)
Roveri dott. Alberta
Rubbiani dott. Franca (**)

Sambo prof. Ettore
Santarato prof. Renzo
Spada prof. Alberto
Serra prof. Giovanni

Taibel prof. Alulah
Tagliavini dott. Giorgio (**)
Tappi prof. Guido

Vallisnieri prof. Ercole
Vannini prof. Enrico
Veronesi dott. Bice
Vezzosi dott. Ida
Vignali dott. Mario (*)
Vivoli dott. Gianfranco (*)

Zampighi ing. Antonio
Zannuccoli ing. Arnaldo
Zoboli dott. Franco

Istituti della Università di Modena:

Istituto di Botanica
Istituto di Chimica Farmaceutica
Istituto di Chimica Generale
Istituto di Fisica
Istituto di Geologia
Istituto Matematico
Istituto di Mineralogia
Istituto di Zoologia

Istituto Sperimentale di Bieticoltura
di Rovigo

(*) Nuovi Soci 1957

(**) Soci fino al 31-12-1957

(+) Soci defunti nel 1957

Elenco dei periodici scientifici

che arrivano alla Biblioteca della Società dei Naturalisti
e Matematici di Modena

ITALIA

Accademie e Istituti di Cultura. Ministero P. I.

Annali del Museo Civico di Storia Naturale « Giacomo Doria » in Genova.

Annuario dell'Istituto e Museo di Zoologia dell'Università di Napoli.

Atti dell'Accademia dei Fisiocritici in Siena. Atti della Sezione Agraria. Studi della Facoltà Medica Senese.

Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali.

Atti dell'Accademia Ligure di Scienze e Lettere.

Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti delle Adunanze solenni. Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali.

Atti dell'Accademia Peloritana dei Pericolanti. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali.

Atti della Società Italiana di Scienze Naturali e del Museo Civico di Storia Naturale in Milano.

Atti della Società Toscana di Scienze Naturali residente in Pisa.

Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze. *Bollettino delle Pubblicazioni Italiane ricevute per Diritto di Stampa.*

Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli.

Bollettino della Società Entomologica Italiana.

Bollettino della Società Veneziana di Storia Naturale e del Museo Civico di Storia Naturale in Venezia.

Bollettino dell'Istituto di Entomologia dell'Università di Bologna.

Bollettino dell'Istituto e Museo di Zoologia della Università di Torino.

- Bollettino del Museo e degli Istituti Biologici dell'Università di Genova.* Sezione di Biologia Animale.
- Bollettino delle sedute dell'Accademia Gioenia di Sc. Naturali.* Catania.
- Commentari dell'Ateneo di Brescia.*
- Doriana.* Supplemento agli Annali del Museo Civico di Storia Naturale « G. Doria » in Genova.
- Fragmenta Entomologica.* Roma.
- Giornale dell'Accademia di Medicina di Torino.*
- I Georgofili. Atti dell'Accademia dei Georgofili in Firenze.*
- Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.* Parte generale e Atti ufficiali.
Rendiconti della Classe di Lettere e Scienze Morali e Storiche.
Rendiconti della Classe di Scienze Matematiche e Naturali.
- Istituto Universitario Navale di Napoli. Annali pubblicati a cura del Corpo Accademico.*
- Memorie della Società Entomologica Italiana.*
- Memorie del Museo Civico di Storia Naturale di Verona.*
- Memorie del Museo di Storia Naturale della Venezia Tridentina.*
- Rivista di Biologia Coloniale.*

ALGERIA

- Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle de l'Afrique du Nord.*
- Mémoires de la Société d'Histoire Naturelle de l'Afrique du Nord.*

ARGENTINA

- Acta Cuyana de Ingenieria. Universidad Nacional de Cuyo.* San Juan.
- Anales de la Sociedad Científica Argentina.*
- Comunicaciones del Instituto Nacional de Investigacion de las Ciencias Naturales y Museo Argentino de Ciencias Naturales « Bernardino Rivadavia ».* Ciencias botánicas, Ciencias Geológicas, Ciencias Zoológicas.
- Contrib. Científica de la Facultad de Ciencias Exact., Naturales. Universidad Buenos Aires.*
- Estratti da pubblic. de la Facultad de Agronomia y Veterinaria. Universidad Buenos Aires.*
- Bollettin de la Facultad de Agronomia y Veterinaria. Universidad Buenos Aires.*

Revista del Instituto Nacional de Investigacion de las Ciencias Naturales y Museo Argentino de Ciencias Naturales « Bernardino Rivadavia ». Ciencias Botànicas, Ciencias Geològicas, Ciencias Zoològicas.

Public. espec. de la Facultad de Ciencias Fis. Math. La Plata.

AUSTRIA

Annalen des Naturhistorischen Museum in Wien.

Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt.

Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark.

Sitzungsberichte der Oesterreichische Akademie der Wissenschaften.

Math. Naturwiss. Klasse. Abt. I: Biologie, Mineralogie, Erdkunde und verwandte Wissenschaften.

Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt.

Verhandlungen der Zoologisch-Botanischen Gesellschaft in Wien.

BELGIO

Annales de la Société Royale de Zoologie de Belgique.

Annuaire de l'Accadémie Royale de Belgique.

Bulletin de la Classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique.

Bulletin de la Société Royale de Botanique de Belgique.

Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège.

Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège.

BRASILE

Arquivos Fundação Getulio Vargas - Rio de Janeiro.

Arquivos do Instituto Biologico do São Paulo.

Arquivos da Jardim Botânico de Rio de Janeiro.

Memórias do Instituto Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro.

Rodriguésia. Revista do Jardim Botânico de Rio de Janeiro.

CANADÀ

Canadian Journal of Mathematics.

Le Naturaliste Canadien.

Proceedings of the Royal Canadian Institute. Series III A.
Transactions of the Royal Canadian Institute.

CECOSLOVACCHIA

Acta Societas Entomologica. Praha.

*Casopis Ceskoslovenske Spelecnosti Entomologické. Acta Societatis
Entomologicae Cechosloveniae.*

*Lotos (Naturwissenschaftliche Zeitschrift) Societas Botanica Cecoslo-
vaca. Praha.*

Mitteilungen Verein der Naturfreunde. Reinchenberg.

Narodni Museum y Praze.

*Vedescko Kniha Ceskoslovenska Akademie ved Zakladni Knibovna
Praha.*

CILE

Departamento de Parassitologia. Santiago.

CUBA

Revista de la Sociedad Cubana de Ciencias Fisicas y Matematicas.

DANIMARCA

*Videnskabelige Meddelelser fra Dansk Naturhistorisk Forening i Ko-
benhavn.*

EGITTO

Bulletin de la Société Fouab Ier d'Entomologie.

ESTONIA

Archif. Eest Loodusteaduse Aechiv. Tartù.

Sitzungsberiche Naturforscher Gessellschaft Universitat Juriew. Tartù.

FINLANDIA

Acta Botanica Fennica.

Acta Societatis pro Fauna et Flora Fennica.

Acta Zoologica Fennica.

Memoranda Societatis pro Fauna et Flora Fennica.

Societas Scientiarum Fennica. « Commentationes Biologicae ».

Societas Scientiarum Fennica. « Commentationes Physico-Matematicae ».

FRANCIA

Bulletin des Sciences Naturelles de Djon.

Bulletin de la Société des Amis des Sciences Naturelles et du Muséum de Rouen.

Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle de Colmar.

Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle de Toulouse.

Bulletin de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne.

Bulletin de la Société des Sciences Naturelles de l'Ouest de la France.
Nantes.

Bulletin de la Société Scientifique de Bretagne. Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles.

Bulletin de la Station Biologique d'Arcachon. Compte-Rendus Administratifs et Travaux des Laboratoires de l'Institut de Biologie Marine de l'Université de Bordeaux.

Bulletin Scientifique de Bourgogne.

Memoires de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne.

Memoires de la Société National des Sciences Naturelles et Math.
Cherbourg.

Revue de la Société Savantes de Haute Normandie. Rouen.

GERMANIA

Beiträge Naturwissenschaftlicher Verein. Karlsruhe.

Beiträge zur Entomologie. Deutsches Entomologisches Institut Berlin.

Beiträge zur Naturkundlichen Forschung in Südwestdeutschland.

Biologische Reichsanstalt der Deutsche Entomologische. Berlin.

Decheniana - Verhandlungen des Naturh. Vereins des Rheinlande und Westfalens. Bonn.

Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde.

- Mitteilungen aus dem Zoologischen Museum in Berlin.*
Mitteilungen Gesellschaft Naturforschender Freunde. Berlin.
Natur und Volk. Bericht der Senckenbergischen Naturforschenden
Gesellschaft.
Nova Acta Leopoldina. Abhandlungen der Deutschen Akademie der
Naturforscher (Leopoldina) zu Halle. Saale.
Schriften des Naturwissenschaftlichen Vereins für Schleswig. Holstein.
Verhandlungen Botanischer Verein der Provinz Brandenburg. Berlin.

GIAPPONE

- Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University.* Serie I: Ma-
thematics.
Journal of Mathematics. Tokio.
Journal Science Report Tohoku Imp. University. Sendai.
Journal Science Report Tokio Bunrika Daigaku.
Journal Science Report Geographical Institute University. Tokio.
Memoirs of the College of Science, University of Kyoto. Serie B.
Memoirs of the Faculty of Science, Kyusyu University. Series A: Ma-
thematics.
Nagoya Mathematical Journal.

GRAN BRETAGNA

- The Science Library, Science Museum.* London.
Proceedings of the Royal Physical Society of Edinburgh.
Proceeding of the Royal Society of Edinburgh. Section B (Biology).

ISRAELE

- Bulletin of the Independent Biological Laboratoires, Kefar-Malal.* P.O.

JUGOSLAVIA

- Bioloiiki Vestnik, Zooloske Inst. Univerza.* Lubiana.
Bulletin de l'Académie Serbe des Sciences. Classe des Sciences Ma-
thématiques et Naturelles. Sciences Naturelles.
Geloski Vjesnik, Zavod. za. geoloska. instrazivanja. Kupska.

Vestnik Drusiva, Mat. i Fiz. Societé des Math. et Phus. R. P. Serbie.
Beograd.

KENIA

Journal of the East Africa Natural History Society.

LUSSEMBURGO

Archives Inst. Grand Ducal de Luxemburg. Sect. des Sciences.

MESSICO

Anales de la Escuela Nacional de Ciencias Biologicas.
Anales del Instituto de Geologia, Universidad Nacional Autonoma de Mexico.

NORVEGIA

Tromso Museum Arshefter Naturhistorisk (Humanistisk).
Acta Borealia A. Scientia, Tromso.
Astarte Tromso Museum Zoological Department.
Arschefter Naturhistok.

OLANDA

Acta Physiologica et Pharmacologica Neerlandica.
Archives du Musée Teyler.
Archives Néelandaises de Zoologie.
Archives des Fhonetique expérimental Société Hollandoise des Sciences. Haarlén.

PAKISTAN

Department Zoology, Dacca Universiti.

PERÙ

Boiota Instituto Salesiano « Pablo Albera » Magdalena del Mar.

POLONIA

Acta Biologiae esper. Inst. Biologi Doswiadczalnej « M. Nenckiego ».
Varsavia.

Acta Theriologica Polska Akademia Nauk. Warsavia.

Acta Ornithologica Polska Akademia Nauk. Warsavia.

Annali Musei Zoologici Polska Akademia Nauk. Warsavia.

Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences. Classe II.

*Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des
Lettres.* Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. Série A:
Sciences Mathématiques; Série B: Sciences Naturelles.

*Comptes Rendus Mensuels des Séances de la Classe des Sciences et
des Lettres.*

Fragmenta Faunistica Polska Akademia Nauk. Warsavia.

Mémoires de l'Académie Polonaise des Sciences et de Lettres. Classe
des Sciences Mathématique et Naturelles. Série A: Sciences Ma-
thématiques; Série B: Sciences Naturelles.

Polish Academy of Sciences.

Starunia. Polska Akademia Umiejtnosci.

PORTOGALLO

Anais da Faculdade de Ciências do Porto.

Memórias e Estudos do Museo Zoologico da Universidade de Coimbra.

Publ. Mus. Lab. Miner. Geol. Universit. Coimbra.

ROMANIA

Academia R.P.R. Filiala Cluj Mathematica si Fizicà.

Academia R.P.R. Filiala Iasi. Mathematica.

Bolletin Mathematique. Societea Stinte Math. si Fiz. R.P.R. Bucaresti.

Gazeta Mathematica si Fizicà Stinte Math. si Fiz. R.P.R. Bucaresti.

Revue de Biologie. Biblioteca Academia R.P.R. Bucaresti.

RUSSIA

Eesti-nsv Teaduste Akadeemia. Tallin.
Library of the Geological Society. Lvov.
State Ivan Franko's University. Lvov.
Loodusuuridade Seltsi Aastaraamat.

SPAGNA

Revista de la Universidad de Madrid.

STATI UNITI D'AMERICA

Annual Report of the Smithsonian Institution.
Bulletin Buffalo Society Natural Sciences.
Connecticut Academy of Arts and Sciences. *Memoirs Transactions*.
Cornell University Agricultural Experiment Station. *Bulletin*. *Memoirs*.
Illinois Biological Monographs.
Lloydia. *A Quarterly Journal of Biological Science*.
Notulae Naturae. *Academy of Natural Sciences of Philadelphia*.
Nuclear Science Abstracts. *United States Atomic Energy Commission*.
Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia.
Proceedings of the United States National Museum.
Transactions of the Wisconsin Academy. *Madison*.
United States National Museum. *Bulletin*.
University of Pennsylvania Publication. *Philadelphia*.
University of California Publications in Botany. *in Entomology*. *in Zoology*. *Biology*. *Berkeley*.

SVEZIA

Bulletin of the Geological Institution of the University of Upsala.
K. Vetenskaps- Akademiens Bibliotek. *Stokholm*.
Research Work published in Sweden.

SVIZZERA

Bulletin da la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles.
Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles.

Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles.
Memoires Soc. Neuchâteloise Sc. Naturelles.
Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern.
Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel.
Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich.
Vierteljahrsschrift Zentralbibliothek Tauschabteilung. Zürich.

UGANDA

Journal East Africa Uganda Natural History Society.

UNGHERIA

Acta Math. Mgyar Tudományos Akademia Könyvtora. Budapest.
Acta Phys. Mgyar Tudományos Akademia Könyvtora. Budapest.

VENEZUELA

Revista del Colegio de Ingenieros de Venezuela.

Processi verbali delle adunanze

Anni 1956-1957

Adunanza del 14 giugno 1956, ore 18 (Aula dell'Istituto di Fisica) g. c.

Presiede il Presidente Prof. Giuseppe Lovera.

Sono presenti i Soci: Pignedoli Antonio, Depietri, Bonacini, Roveri, Perilli-Fedeli, Barbanti-Silva, Balsamo, Bernabei, Cameroni, Gallitelli, Bertolani, Bertolani-Marchetti, Spada, Cortesi, Vannini.

Assenti giustificati il V. Presidente Manara e il Prof. Pierucci.

Vengono presentati ed accolti i nuovi Soci:

Dott. Baracchi Franco, presentato dai Soci Barbanti-Silva e Depietri.

Dott. Magnoni Gaetano, presentato dai Soci Bonacini e Barbanti-Silva.

Dott. Bronzini Adele, presentata dai Soci Perilli-Fedeli e Roveri.

Vengono tenute le seguenti comunicazioni scientifiche:

1) F. BARACCHI, L. BARBANTI-SILVA, G. LOVERA, G. MAGNONI, *Radioattività dei fanghi delle Salse di Nirano* (relatore Prof. Lovera).

Prende la parola sulla comunicazione il Prof. Gallitelli per chiedere spiegazione sulla determinazione del K.

2) R. CAMERONI, *Microdeterminazione quantitativa degli zuccheri e agliconi negli eterosidi flavonici naturali*.

3) C. DEPIETRI, *Iperframmento con decadimento non mesonico osservato in emulsioni nucleari*.

Viene concessa la parola al Prof. Pignedoli per una comunicazione non all'ordine del giorno:

4) A. PIGNEDOLI, *Recenti ricerche sulla dinamica delle particelle veloci*.

Varie ed eventuali:

- 1) Il Presidente comunica l'avvenuta ratifica ministeriale del Presidente e dei Vicepresidenti.
- 2) Lettura della circolare del Gruppo italiano di Storia delle Scienze, relative al Congresso del settembre 1956.

La seduta è sciolta alle 19.40.

Adunanza del 12 dicembre 1956, ore 18 (Aula nuova di Fisica) g. c.

Presiede il Presidente Prof. Lovera.

Sono presenti i Soci: Pierucci, Vannini, Spada, Barbanti, Bonacini, Depietri, Perilli-Fedeli, Roveri, Bronzini, Cameroni, Bernabei, Baracchi, Magnoni, Bertolani, Bertolani-Marchetti, Moscardini, Baracchi Pier Paolo.

Vengono presentati ed accolti come nuovi Soci:

Dott. Giovanni Melegari, presentato dai Soci Bertolani e Bertolani-Marchetti.

Il Presidente comunica le dimissioni del Vicepresidente Prof. Carlo Felice Manara.

Vengono tenute le seguenti comunicazioni scientifiche:

- 1) F. BARACCHI, *Un alimentatore stabilizzato ad uscita variabile per contatori a scintillazione.*
- 2) G. MAYR, *Effetto delle condizioni ambientali sulle costanti fisiche.*
(In assenza della Dr. MAYR, la nota viene letta dal Presidente).
- 3) G. MELEGARI, *La flora officinale del parmense in rapporto con i lineamenti geologici del suolo.*
- 4) A. SPADA e R. CAMERONI, *I pigmenti dello *Spartium junceum* (Nota I).*

Varie ed eventuali:

Il Prof. Vannini prospetta l'opportunità che quando viene presentato un nuovo Socio, venga anche illustrato il genere di attività di cui si occupa.

Inoltre egli prospetta l'opportunità che le comunicazioni siano presentate dagli interessati e non lette in assenza dell'interessato.

Sarà bene informare i nuovi professori delle Facoltà di Scienze della esistenza della Società in modo che possano essere accolti tra i Soci.

La seduta è sciolta alle 19,10.

Adunanza del 23 maggio 1957, ore 17.30 (Aula di Fisica) g. c.

Presiede il Presidente Prof. Giuseppe Lovera.

Sono presenti i Soci: Pierucci, Vannini, Montanaro-Gallitelli. Spada, Barbanti-Silva, Coppini, Garilli, Bonacini, Depietri, Perilli-Fedeli, Bronzini, Balsamo, Magiera, Prometti e Magnoni.

Il Presidente da notizia delle dimissioni dei Soci Prof. Riccoboni e Prof. Croatto.

Occorre quindi procedere alla nomina di un Vicepresidente e di un consigliere in sostituzione dei Proff. C. F. Manara e L. Riccoboni.

Vengono nominati scrutatori i Soci: D. Coppini e Carlo Depietri. Le elezioni danno il seguente esito:

Presenti e votanti 16

Prof. Eugenia Gallitelli-Montanaro	voti 8
Prof. Vannini	voti 3
Prof. Goldoni	voti 4
Schede bianche	1

Risulta eletta come Vicepresidente la Sig.ra Prof. Eugenia Gallitelli-Montanaro.

Entrano in questo momento i Soci: Bertolani, Bertolani-Marchetti, Melegari.

Votazioni per il Consigliere:

Presenti e votanti 19

Prof. Gino Goldoni	voti 17
Prof. Bertolani	voti 1
Prof. Bonacini	voti 1

Risultato eletto il Pro. Gino Goldoni.

Presentazione di nuovi Soci:

Presentatori

Dott. Beduschi Edda

Spada e Coppini

Dott. Giovanni Dieci

Gallitelli e Prometti

Prof. Giorgio Curli	Spada e Coppini
Dott. Mario Vignali	Gallitelli e Prometti
Dott. Augusta Cattaneo	Garilli e Spada

I nuovi Soci vengono accettati e fanno il loro ingresso.

La quota sociale viene confermata per il 1957 in:

Lire 500 per i Soci individuali
Lire 1000 per Istituti.

Comunicazioni scientifiche:

- 1) A. CATTANEO, *Demolizione per via enzimatica delle proteine di vitellina ex-ovo*. (Riferisce il Prof. Garilli).
Chiede chiarimenti il Prof. Vannini.
- 2) G. DIECI, *Foraminiferi del Tortoniano dell'Appennino modenese* (Nota preliminare). (Precede una breve introduzione della Prof. Eugenia Gallitelli-Montanaro).
Entra in questo momento il Socio Moscardini.
- 3) A. SPADA, D. COPPINI, A. MONZANI, *Ricerche sul polline di alcune varietà di Cedrus*.
Chiede chiarimenti il Prof. Vannini.
- 4) C. BONACINI e A. BRONZINI, *Evento singolare osservato in una lastra nucleare*.

Il Presidente prospetta la possibilità di fare una adunanza alla fine di Giugno.

Adunanza dell'11 luglio 1957, ore 11,30 (Aula di Fisica) g. c.

Sono presenti i Soci: Lovera, Barbanti, Bonacini, Perilli, Baracchi, Magnoni, Barbieri, Anna Pignedoli, Gallitelli-Montanaro, Vezzosi, Fontana, Garilli, Cameroni, Bernabei, Dieci.

Il Presidente comunica che il Ministero della P. I. ha ratificato la nomina della Prof.ssa Gallitelli-Montanaro a Vicepresidente della Società.

Presentazione di nuovi Soci:

Prof. Giorgio Peyronel, presentato dal Prof. Lovera e dal Dott. Bonacini.

Dott. Gianfranco Vivoli, presentato dal Prof. Vannini e dalla Dott.ssa Lugli.

I nuovi Soci prendono parte alla seduta.

Comunicazioni scientifiche:

1) A. SPADA e R. CAMERONI, *Sui pigmenti dello Spartium junceum* (Nota II) (riferisce il Dott. Cameroni anche a nome del Prof. Spada assente).

Chiede chiarimenti il Prof. D. Garilli.

2) G. PEYRONEL e G. BARBIERI, *Ricerche sui clatrati di idrochinone* (riferisce il Prof. Peyronel).

3) G. PEYRONEL, G. BELMONDI, I. VEZZOSI, *Ricerche sui complessi molecolari aromatici di $AgClO_4$* (riferisce il Prof. Peyronel).

4) D. GARILLI e A. CATTANEO, *Azione della luce nella attività fenolica* (riferisce il Prof. Garilli).

5) E. FONTANA, *Radiazioni umane*.

La seduta è tolta alle 12,55.

Adunanza del 12 dicembre 1957, ore 18 (Aula di Fisica) g. c.

Sono presenti i soci: Lovera, Barbanti-Silva, Coppini, Curli, Cameroni, Bernabei, Bonacini, Magnoni, Baracchi, Fontana, Roveri, Magiera, Moscardini, Bertolani, Bertolani-Marchetti, Pierucci.

Comunicazioni scientifiche:

1) D. COPPINI, M. MONTORSI, A. SPADA, *Eliminazione urinaria di aldosterone in soggetti sottoposti ad intervento operatorio*.

2) F. BARACCHI, *Un semplice generatore di impulsi a gradini*.

3) R. CAMERONI e M. T. BERNABEI, *Determinazione qualitativa dei gruppi fenolici in posizione orto e vicinale nei flavoni*.

4) R. CAMERONI e M. T. BERNABEI, *I pigmenti del Ranunculus ficaria*.

5) A. SPADA e R. CAMERONI, *Sui pigmenti dello Spartium junceum*.

(Nota III). *Isolamento e costituzione di un nuovo glucoside della luteolina.*

- 6) C. DEPIETRI, *Sull'analisi periodale di serie meteorologiche relative ad ampie regioni.*
- 7) E. FONTANA, *Radiazioni.*
- 8) G. LOVERA, C. BONACINI, C. DEPIETRI, R. PERILLI-FEDELI, *Ionizzazione all'origine di coppie elettroniche di elevata energia.*

La seduta è tolta alle ore 19,15.

COMUNICAZIONI

Cinetica di dissoluzione del Cadmio in acido cloridrico^(*)

La dissoluzione del cadmio in ambiente acido sia in presenza che in assenza di ossigeno è stata studiata da diversi autori.

La maggior parte di questi lavori sono stati recensiti da O. Gatty e E. C. R. Spooner (1) e più recentemente da Zimmermann e Mac Donald (2) i quali hanno proseguito lo studio sulla dissoluzione di questo metallo in ambiente acido.

La ragione per cui tanti autori hanno successivamente preso in considerazione lo studio della cinetica di corrosione del cadmio è in conseguenza degli apparenti disaccordi risultanti per le diverse serie di esperienze condotte. Va d'altro canto segnalato che dallo stesso lavoro effettuato da Zimmermann risulta per il cadmio una velocità di spostamento dell'idrogeno troppo elevata rispetto a quella che ci si dovrebbe attendere in base alla posizione del massimo elettrocapillare di questo metallo o alla elevata sovratensione di scarica dell'idrogeno su di esso in base alle curve tensione di polarizzazione-densità di corrente anodica e rispettivamente catodica (3). La velocità di corrosione teoricamente prevedibile in base ai valori di densità di corrente catodica al potenziale di equilibrio (per le diverse concentrazioni di acido) è infatti notevolmente inferiore a quella riscontrata da Zimmermann.

Così, anche le conclusioni a cui pervengono Zimmermann e Mac Donald circa il meccanismo di riduzione dello ione H^+ meritavano una più esauriente documentazione sperimentale.

Secondo questi autori la velocità di dissoluzione del cadmio in acido cloridrico in presenza di ossigeno può essere rappresentata, dopo un periodo iniziale di induzione, di ordine zero e indipendente dalla concentrazione dell'acido impiegato, la potenza secondo la quale l'acido entra in reazione essendo minore di 1, e avvicinandosi a zero col tendere della concentrazione dell'acido a valori molto piccoli. La rimozione dell' O_2 disciolto dall'acido cambierebbe inoltre l'ordine

(*) Estensione della comunicazione tenuta il 5 febbraio 1954

della reazione, cosicchè essa può essere molto ben rappresentata come di primo ordine.

In considerazione di quanto sopra noi abbiamo ritenuto utile effettuare delle misure riguardanti la cinetica di dissoluzione del cadmio in acido cloridrico per verificare con quale meccanismo detto metallo si ossida a spese dell'idrogeno e il grado di accordo possibile tra K cinetiche ricavate per tale via e quelle proposte da Ya. M. Kolatyркиn e L. A. Medvedeva (3), per il lavoro dei quali non vi erano riserve teoriche o sperimentali da fare eccetto che per le considerazioni, ivi riportate ed in vero mai verificate da altri sperimentatori, che l'assenza di agitazione del liquido nella cella di corrosione non determinasse alcuna influenza sulla velocità di andata in soluzione del metallo.

Allo scopo di impiegare elettrodi di prova il più possibile riproducibili li preparavamo per distillazione sotto vuoto come verrà in seguito specificato. Il rilevamento della concentrazione di cadmio andato in soluzione in funzione del tempo veniva effettuato impiegando come metodo analitico il metodo polarografico che permette una impostazione del fenomeno di corrosione su rigorose basi di cinetica chimica il chè non sarebbe conseguibile nè gasvolumetricamente nè per pesata del materiale.

La cella di corrosione era del tipo di quella proposta da L. Riccoboni e coll. (4). L'assenza di ossigeno nella soluzione disaerata veniva controllata polarograficamente.

PARTE SPERIMENTALE

Nel dispositivo di lavoro impiegato il campione, pescante nel liquido disaerato situato nella cella di corrosione, veniva tenuto in agitazione a velocità costante tramite un agitatore magnetico azionato dall'esterno.

Ad intervalli di tempo prestabiliti parte del liquido della cella di corrosione veniva aspirato mediante sifone dentro ad una cella polarografica, analizzato e quindi rinviato alla cella di corrosione. Per tale modo era possibile seguire nei minimi dettagli periodicamente e senza consumo di liquido, il meccanismo con cui detta corrosione avviene anche nel caso di cinetiche rapide. Come mezzo corrodente in queste prime esperienze è stato scelto l'acido cloridrico che oltre a fornire gli ioni idrogeno, responsabili di una corrosione

di tipo « H₂ », fornisce ioni cloro i quali grazie alla loro polarizzabilità sono non meno importanti in tali corrosioni.

Infatti gli ioni cloro a causa del momento elettrico, derivante dalla loro deformabilità, possono costituire alla superficie dell'elettrodo una specie di guaina atta a creare le condizioni più favorevoli agli scambi ionici e quindi una più accentuata capacità solvente del metallo rispetto a un sistema semplicemente acido.

I campioni di cadmio usati erano preparati distillando il cadmio fornitoci dalle S. A. Montevecchio di Marghera con purezza spettrograficamente controllata al 99,99%. Essi venivano ottenuti sotto alto vuoto per fusione e distillazione del metallo in un capillare di vetro Pyrex del diametro di circa 3 mm.

Una zona del cilindro così ottenuto veniva messa a giorno asportando l'involucro di vetro con una piccola fresa senza alterare la superficie metallica e in modo che il tubo di vetro che rimane solidale al metallo possa servire da supporto.

L'acido cloridrico usato era della Imp. Chem. Ind. Ltd. London A.G.R. Tale acido risultava polarograficamente esente da qualsiasi traccia di metalli pesanti. Tutte le misure venivano eseguite in termostato a 25°C ± 0,1° cioè con variazioni di temperatura che non potevano influire apprezzabilmente sulla velocità di corrosione. Il campione cilindrico veniva introdotto nella soluzione in precedenza desacrata con una corrente di idrogeno che veniva fatto gorgogliare anche durante tutta l'esperienza.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Tutte le misure sono state condotte per periodi di tempo di almeno 24 ore in soluzioni di acido cloridrico alle seguenti concentrazioni: 1 N, 2 N, 4 N, 6 N. I diagrammi tempo-quantità di cadmio andato in soluzione sono riportati in fig. 1.

Da essi appare come la velocità di dissoluzione del cadmio sia costante per ciascuna esperienza effettuata, risultando soltanto funzione della concentrazione iniziale dell'acido presente.

Naturalmente la linearità di relazione nei diagrammi sopradetti è riscontrabile in quanto la concentrazione di ioni cadmio in soluzione rimane nel nostro caso trascurabile anche alla fine dell'esperienza rispetto a quella che si dovrebbe raggiungere nel caso in cui il processo potesse svilupparsi nel tempo fino al raggiungimento asintotico di uno stato di equilibrio.

Questo comportamento concorda con la interpretazione teorica del meccanismo della corrosione basata sulla ipotesi della formazione, alla superficie dell'elettrodo, di microzone anodiche e catodiche tra le quali si stabilisce una corrente che all'anodo è realizzata

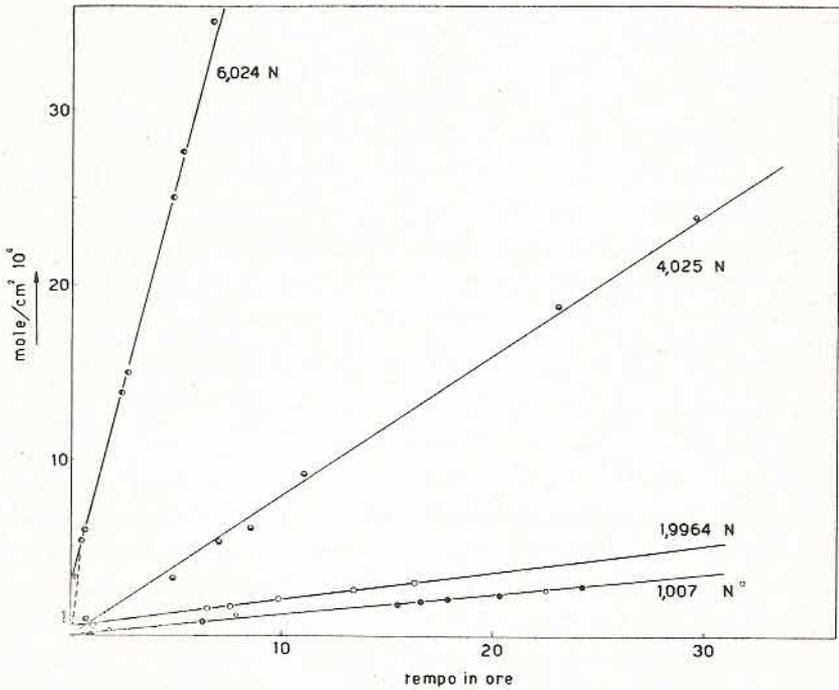


Fig. 1

dal passaggio in soluzione dello ione Cd^{++} mentre al catodo avviene la corrispondente riduzione che libera idrogeno. In conseguenza di quanto si è detto, si riscontra, con il trascorrere del tempo, un abbassamento progressivo del potenziale anodico e un corrispondente innalzamento di quello catodico fino a tendere ad un valore comune che sarà quello dove si incontrano le due curve di polarizzazione anodica e catodica, il ch , corrisponde ad una ossidazione e riduzione di identica velocit  alla superficie dell'elettrodo.

Si ha pertanto per ciascuna cinetica che la velocit  di andata in soluzione del cadmio   espressa inequivocabilmente da una relazione del tipo $K = \frac{dx}{dt}$ che rappresenta ovviamente, a parte il segno, anche il meccanismo di consumo di H^+ .

Il fatto che queste cinetiche siano state eseguite, come già si è detto, per periodi di tempo dell'ordine di 24 ore e più (la durata delle esperienze effettuate da Zimmermann non superava le due ore) ci rende perfettamente tranquilli circa tale affermazione, che viene nettamente a contrastare con quanto affermato da Zimmermann nel caso di soluzioni acide esenti da ossigeno.

Nei diagrammi di fig. 1 riferentisi alle corrosioni in acido cloridrico 2 e 6 N può essere osservato un primo tratto iniziale che presenta una pendenza più accentuata del resto della curva. Ciò è spiegabile ammettendo l'esistenza nei campioni di cadmio di un sottile film di ossido che viene immediatamente salificato dall'acido. Tale comportamento è esattamente l'opposto del periodo di induzione, tanto più lungo quanto più diluito è l'acido, enunciato da altri Autori (2). Questa divergenza può essere attribuita al metodo di misura impiegato, infatti la velocità di andata in soluzione del cadmio era misurata dai suddetti Autori gasvolumetricamente, e precisamente determinando la quantità di idrogeno svolto, quindi, poichè un processo di salificazione non porta a sviluppo di idrogeno, essi riscontravano un periodo iniziale di induzione.

Il fatto del resto è confermato dai risultati delle esperienze di Centnerzwer (5) il quale già aveva segnalato l'eliminazione del periodo di induzione immergendo in acido concentrato l'elettrodo di cadmio prima dell'inizio della corrosione.

Le costanti cinetiche di pseudo 1° ordine calcolate in base ai diagrammi di fig. 1 espresse in unità elettriche sono riportate in tabella accanto ai valori delle costanti di Ya. M. Kolotyркиn e L. A. Medvedeva.

I dati di Ya. M. Kolotyркиn (3) riportati per confronto nella quarta colonna, sono relativi a misure senza agitazione del campione.

Normalità HCl	a_{HCl}	K coul./sec.	K coul./sec. (3)
0,100	—	—	$8,81 \cdot 10^{-8}$
1,000	0,811	$6 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$
2,000	2,062	$8,35 \cdot 10^{-6}$	—
4,025	7,930	$4,19 \cdot 10^{-5}$	—
6,024	25,420	$24 \cdot 71 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$

Allo scopo di calcolare l'ordine della reazione per l'acido cloridrico è stata usata l'espressione:

$$\frac{(\Delta x / \Delta t)_z}{(\Delta x / \Delta t)_y} = \left(\frac{z}{y}\right)^a$$

dove $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ rappresenta la costante di velocità alle concentrazioni y e z essendo z più grande di y ed a essendo l'ordine secondo cui l'acido entra in reazione. In fig. 2 è riportato il diagramma equivalente $\log \left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$ contro $\log (a_{\text{HCl}})_i$.

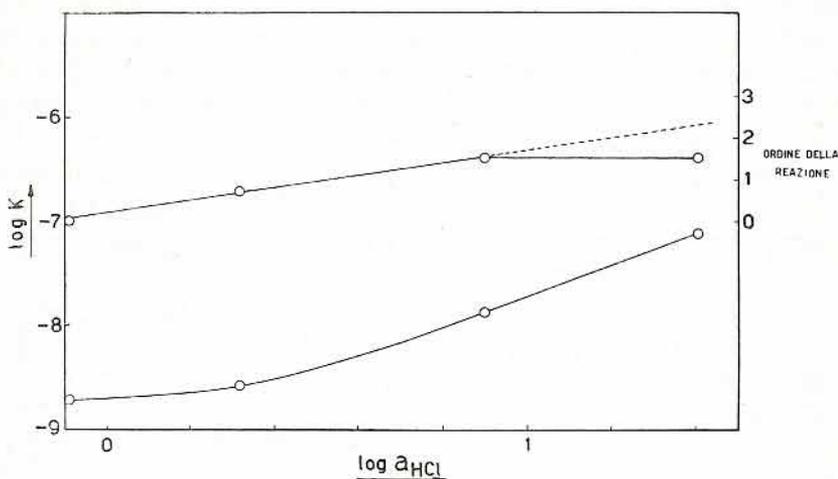


Fig. 2

I valori di a_{HCl} sono stati calcolati impiegando i dati dei coefficienti di attività proposti da H. S. Harned e R. W. Ettlors (6).

Da tale diagramma è chiaramente visibile che il meccanismo secondo cui l'idrogeno entra in reazione è piuttosto complicato, dipendendo probabilmente anche da altri fattori quali potrebbero essere la diversa conducibilità del liquido, effetti di adsorbimento, azione complessante dell'anione Cl^- con susseguente formazione di complessi a numero di coordinazione sempre più elevato al crescere di C_{Cl^-} , ecc.

Come risulta dalla sopracitata figura a basse concentrazioni l'ordine della reazione tende a zero; questo è in accordo sia con quanto

riscontrato da Zimmermann per il quale l'ordine della reazione per concentrazioni di acido sino a 1,58 M nel caso di elettrodi cilindrici variava da 0,02 a 0,05, sia con quanto riscontrato da Ya. M. Kolotyркиn e L. A. Medvedeva per i quali in soluzione di $\text{HCl } x/N + \text{KCl } (1-x)/N$ la velocità di dissoluzione spontanea del cadmio era indipendente da x .

Per le concentrazioni più alte di HCl il valore di 0,5 trovato da Zimmermann per l'ordine della reazione è molto piccolo rispetto al valore da noi trovato dell'ordine di 1,5. In fig. 2 sono riportati nella curva superiore i valori delle pendenze $\log \frac{\Delta x}{\Delta t} / \log a_{\text{HCl}}$, calcolati sul diagramma corrispondente e rappresentanti l'ordine con cui l'acido entra nella reazione.

Per quanto tali rappresentazioni nel caso di processi eterogenei così complicati debbano essere prese con molta precauzione, risulterebbe che l'ordine della reazione cresce linearmente con $\log a_{\text{HCl}}$ fermandosi bruscamente in corrispondenza all'intervallo di a_{HCl} compreso tra 4 e 6. Semplici ragioni di simmetria, peraltro in alcun altro modo da noi sostenibili, potrebbero fare supporre che in realtà anche per valori di a_{HCl} superiori a 4 l'ordine della reazione cresce ancora, linearmente lungo la linea tratteggiata, essendo le coordinate dell'ultimo punto non corrette. Ciò potrebbe per esempio essere imputabile al fatto che sono state adoperate da noi le attività medie dell'acido cloridrico e non l'attività propria dello ione H^+ .

In fig. 3 è riportato un esempio completo di esperienza di corrosione. Esso si riferisce a misure effettuate in HCl N impiegando un altro tipo di apparecchiatura che sarà oggetto di una prossima nota. I dati corrispondenti sono riportati anche in fig. n. 1 (quadratini) accanto ai dati ottenuti con l'usuale apparecchiatura (tondini). Come si vede la riproducibilità è ottima.

Allo scopo di vedere in quale misura l'agitazione era determinante della K di corrosione, nel caso della esperienza di fig. 3, essa è stata interrotta per 16 ore circa. E' da notare nel diagramma come al riprendere dell'agitazione la velocità di corrosione riassume rigorosamente il valore iniziale.

Nella stessa figura sono riportati, non corretti per il potenziale di contatto, i valori del potenziale assunto dall'elettrodo di cadmio durante la corrosione riferiti ad un elettrodo a calomelano normale. Tale potenziale « irreversibile » decresce lentamente nel tempo in maniera pressochè lineare mentre McAulay e E. C. R. Spooner (7)

trovano che il potenziale di equilibrio è costante per almeno 14 giorni (tempo limite delle esperienze).

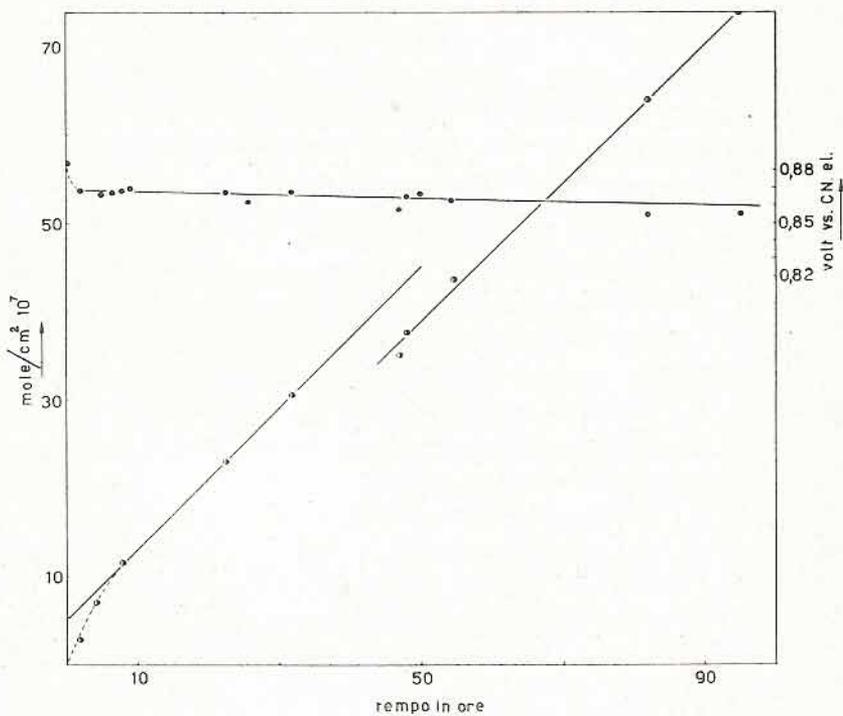


Fig. 3

RIASSUNTO

Da esperienze condotte in assenza controllata di ossigeno la corrosione del cadmio in ambiente acido risulta di pseudo ordine zero. L'ordine secondo cui l'acido entra in reazione varia con continuità con la concentrazione nell'intervallo di C_{HCl} 1-4 mole/litro. Per soluzioni normali in HCl l'ordine trovato è zero. Il potenziale di equilibrio, liberamente assunto dall'elettrodo non è costante e decresce pressochè linearmente nel tempo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) O. GATTY, E. C. R. SPOONER: *The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous Solutions* - Oxford at the Clarendon Press (1938).
- 2) JUNE F. ZIMMERMANN, HUGH J. McDONALD: *J. Phys. and Colloid Chem.*, 51, 857 (1947).
- 3) YA. M. KOLOTYRKIN, L. A. MEDVEDEVA: *Zhur. Fiz. Khim.*, 27, 1344 (1953).
- 4) L. RICCOBONI, P. PAPOFF, I. M. VEZZOSI: *Werkstoffe und Korrosion*, 12, 569 (1955).
- 5) M. GENTNERSZWER: *Atti X Congr. Intern. Chem.*, 3, 555 (1939).
- 6) S. HARNED, R. W. EHLERS: *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2179 (1933).
- 7) MCAULAY, E. C. R. SPOONER: *Proc. Roy. Soc., A* 138, 494 (1932).

Modena - Istituto di Chimica Generale dell'Università - Dicembre 1956

Radioattività dei fanghi delle Salse di Nirano

Le salse dell'Appennino Emiliano, alle quali appartengono le Salse di Nirano, sono notoriamente sorgenti ascendenti per pressione di idrocarburi aeriformi, nelle quali le acque trascinano in superficie anche una certa quantità di fango, che si deposita per lo più in forma di conetti intorno alle bocche.

Poichè le emanazioni radioattive hanno una apprezzabile solubilità negli idrocarburi liquidi, ci siamo proposti uno studio della radioattività inerente ai vari aspetti del fenomeno.

Riferiamo qui brevemente su misure di radioattività di materiali solidi delle salse, cioè di fanghi. Esse sono state effettuate con un contatore di Geiger e Müller per raggi β , del tipo a campana, con finestra terminale di mica avente spessore di $1,7 \text{ mg/cm}^2$, collegato con un amplificatore e numeratore a valvole elettroniche decadiche EIT Philips. Il fango, secco, finemente polverizzato, veniva posto in un recipiente cilindrico collocato di fronte alla finestra del contatore, avendo cura che la superficie dello strato di materiale si trovasse ad una distanza fissa dalla finestra del contatore stesso. Il peso di ciascun campione era di g 2,5: si è controllato, con esperienze preliminari, che la frequenza, degli impulsi dovuti all'attività del campione, misurata con quantità crescenti di sostanza, raggiungeva, per tale peso, praticamente un valore di saturazione.

Sono stati esaminati cinque campioni: i campioni n. 1, 2, 3 constavano di fango prelevato fresco da salse in attività, il n. 4 era di fango secco proveniente da una salsa inattiva, ed il n. 5 di fango secco della stessa salsa cui apparteneva il campione n. 2, però già consolidatosi perchè emesso verosimilmente qualche tempo prima della raccolta.

Nella seconda colonna della tabella I sono riportate, per i vari campioni, le frequenze registrate dal contatore, in numero di impulsi al minuto (detratto l'effetto di fondo), e gli scarti probabili da cui i singoli valori numerici sono affetti.

Poichè all'attività β così misurata concorrono sia nuclidi delle famiglie del U e del Th, sia il ^{40}K , dei due campioni n. 2 e n. 5 si è fatta eseguire l'analisi chimica, nei riguardi del contenuto in potassio; e si sono avuti i seguenti risultati: campione n. 2: 0,427% di K_2O ; campione n. 5: 0,429% di K_2O . I due dati sono assai prossimi fra loro, e corrispondono a circa 0,355% di K (come valore medio).

TABELLA I

Campione	n° impulsi in 1 minuto	10^{-6} g U per g di materiale	r
1	$4,6 \pm 0,34$	9,9	1,6 ₅
2	$6,5 \pm 0,31$	17,4	2,4 ₈
3	$5,6 \pm 0,35$	14,6	2,0 ₉
4	$5,8 \pm 0,23$	15,2	2,1 ₇
5	$6,8 \pm 0,21$	15,8	2,2 ₆

Per sceverare l'attività dovuta al ^{40}K da quella dei nuclidi delle famiglie radioattive, si sono preparati, con ciascuno dei materiali n. 2 e n. 5, due campioni, aggiungendo al fango una quantità di K pari a 10 volte il contenuto risultato dall'analisi, sotto forma sia di carbonato, sia di cloruro. Se ne è poi misurata l'attività, il cui incremento rispetto al dato normale è ovviamente da attribuirsi al potassio aggiunto. Con i diversi campioni si sono ottenuti risultati concordanti: precisamente, l'attività dovuta a 1% di K aggiunto comporta 2,3 impulsi al minuto, e quindi, nell'ipotesi che la composizione isotopica del potassio naturale nei fanghi sia la stessa di quella dei prodotti chimici impiegati, per i campioni n. 2 e n. 5 l'attività dovuta al ^{40}K naturale corrisponde a 0,8 impulsi al minuto. I dati sono stati controllati con altri campioni preparati con un'aggiunta di K pari a 5 volte il contenuto naturale.

D'altro canto, Eichholz, Hilborn, e Mc Mahon (¹), operando con un contatore per raggi β di caratteristiche analoghe al nostro, anche come finestra (mica, 3 mg/cm²), hanno trovato che, nei riguardi della radiazione β , una concentrazione del 1% di K equivale ad un contenuto di circa 0,0007% di U naturale, in equilibrio con tutti i suoi successori. Questo dato è stato da noi controllato, e trovato valido anche per il nostro dispositivo di misura (la verifica è stata effettuata mediante una addizione di una quantità nota di U₃O₈, preparato chimicamente, ad un campione di fango n. 5; si è tenuto conto del rapporto tra l'attività β del U preparato chimicamente, e quella del U in equilibrio con i suoi successori - vedasi (¹)).

Dai dati riportati dagli AA. suddetti (¹), si può pure calcolare che, nelle condizioni sperimentali adottate, la frequenza di conteggio dovuta alla presenza di 1% di K corrisponde a quella dovuta a 0,003₂% di torio, in equilibrio con gli altri membri della sua famiglia.

Nella terza colonna della tabella I è riportato il valore della concentrazione di U naturale (in equilibrio radioattivo), espressa in 10⁻⁶ g di U per g di materiale, che darebbe luogo ad una frequenza di conteggio uguale a quella riscontrata col campione, detratto il contributo, dovuto al K (0,8 impulsi al minuto), che si è supposto uguale per tutti i campioni esaminati.

Se per il contenuto medio di elementi radioattivi nei materiali della crosta terrestre si assumono i seguenti dati (²): 5.10⁻⁶ g U e circa 10⁻⁵ g Th per g di materiale, si calcola facilmente, dai dati sopra riportati, che l'attività β che ne consegue produce, nel nostro dispositivo sperimentale, una frequenza di conteggio pari a quella dovuta ad un contenuto di circa 1% di K. La quarta colonna della tabella I riporta i valori del rapporto r tra la frequenza di conteggio osservata per i singoli campioni, detratto il contributo dovuto al K naturale, e quella corrispondente al suddetto contenuto medio, normale, di elementi delle famiglie del U e del Th. Ne risulta che l'attività dei campioni esaminati, ed attribuibile, globalmente, ad elementi delle famiglie del U e del Th, è dello stesso ordine di grandezza di quella media dei materiali della crosta terrestre, seppure con tendenza a valori sensibilmente superiori.

(¹) G. G. EICHHOLZ, J. W. HILBORN, C. Mc MAHON, *Canad. J. Phys.*, **31**, 613. (1953).

(²) E. FERMI, *Nuclear Physics* (Chicago, 1950), pag. 17.

Desideriamo inoltre rilevare come il procedimento da noi seguito, permette di separare in modo semplice l'attività dovuta a K da quella dovuta complessivamente ad U e Th , ed inoltre di ricavare un dato globale orientativo sulla concentrazione di questi ultimi elementi in materiali a piccola attività, in base a misure di intensità della radiazione β totale ed all'analisi chimica della concentrazione del K nel materiale in esame, una volta che si sia accertato il comportamento del contatore di Geiger e Müller nei riguardi delle radiazioni β del K , del U e del Th .

Istituto di Fisica dell'Università — Modena, Giugno 1956.

Microdeterminazione quantitativa degli zuccheri e agliconi negli eterosidi flavonici naturali (*)

In una recente serie di lavori (1) per l'isolamento di glucosidi flavonici naturali, abbiamo dovuto determinare la composizione di queste sostanze disponendo soltanto di piccole quantità di prodotto puro.

In questa nota viene riportato un metodo per la microdeterminazione quantitativa degli agliconi e degli zuccheri nei glucosidi, ramnosidi e glucoramnosidi che, dei flavoni, sono gli eterosidi più comuni in natura.

Mentre la determinazione degli agliconi non presenta praticamente difficoltà, non può dirsi altrettanto per quantità di zuccheri dell'ordine di poche decine di μg . Si è pensato pertanto di saggiare il liquido di idrolisi, dopo separazione dell'aglicone, con il reattivo antrone di Dreywood (2).

L'uso di questo reattivo per la determinazione quantitativa dei carboidrati richiede però particolari attenzioni a causa dei fattori che influenzano l'andamento della reazione.

Poichè la formazione del colore antrone-carboidrato è molto sensibile al calore, uno dei fattori determinanti è senza dubbio la temperatura alla quale avviene la reazione. Alcuni AA. (3, 4, 5, 6, 7), aggiungendo la soluzione solforica di antrone alla soluzione di carboidrato a temperatura ambiente, sfruttano il calore di idratazione dell'acido solforico per lo sviluppo totale del colore; invece

(*) Dall'Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Modena diretto dal Prof. Alberto Spada.

(1) A. SPADA e R. CAMERONI, *Gazz. Chim. Ital.*, in corso di stampa.

(2) R. DREYWOOD, *Ind. Eng. Chem. (anal. ed.)* 18, 499, 1946.

(3) E. E. MORSE, *Anal. Chem.*, 19, 1012, 1947.

(4) D. L. MORRIS, *Science*, 107, 254, 1948.

(5) M. M. GRAFF, E. M. GREENSPAN, I. R. LEHMAN e J. J. HOLECHEK, *J. Lab. Clin. Med.* 37, 736, 1951.

(6) E. P. SAMSEL e R. A. DE LAP, *Anal. Chem.*, 23, 1795, 1951.

(7) A. J. BARNETT e T. B. MILLER, *J. Sci. Food Agr.*, 1, 337, 1950.

E. J. Viles e L. Silverman (8) limitano la durata del riscaldamento interrompendo la reazione dopo un tempo determinato. In seguito altri AA. eliminarono il calore di miscela sia raffreddando fortemente le soluzioni prima di mescolarle (9, 10), sia usando acido solforico diluito (60% in volume) (11) anzichè concentrato, sviluppando poi il colore per riscaldamento su b.m. all'ebollizione.

Non solo la temperatura, ma anche la durata del riscaldamento influisce sull'intensità della reazione cromatica; per un certo numero di mono-, polisaccaridi e derivati sono stati pubblicati dati relativi al rapporto tempo/intensità del colore (11, 12, 13, 14).

Sia la soluzione solforica di antrone che il colore antrone-carboidrato sono poi relativamente instabili; tuttavia, operando in opportune condizioni, è possibile raggiungere una buona esattezza.

Uno studio sul comportamento di alcuni zuccheri, in rapporto coi fattori che influenzano la loro reazione con l'antrone, è stato compiuto recentemente da J. Helbert e K. Brown (15). Mentre questi AA. usano soluzioni zuccherine di varia concentrazione in H_2SO_4 , 27,5 N, io ho dovuto invece operare diversamente in quanto i liquidi acquosi di idrolisi dei glucosidi, acidi per acido solforico, non si possono concentrare e portare a secco se non previo allontanamento dell'acido, operazioni queste che portano ad una notevole perdita di sostanza.

Secondo il metodo da me elaborato, gli eterosidi flavonici, dei quali in precedenza debbono essere individuati i costituenti, vengono idrolizzati. L'aglicone è filtrato e pesato, mentre nei liquidi di idrolisi gli zuccheri vengono dosati per via calorimetrica con soluzione solforica di antrone allo spettrofotometro Beckman DU (630 m μ).

Nella parte sperimentale oltre al dosaggio vengono in primo luogo riportati gli optimum di reazione antrone-glucosio, antrone-ramnosio, antrone-miscela glucosio e ramnosio (1 : 1).

(8) Anal. Chem., 21, 950, 1949.

(9) S. SEIFTER, D. SEYMOUR, B. NOVIC e E. MUNTWYLER, Arch. Biochem., 25, 191, 1950.

(10) W. TREVELYAN e J. HARRISON, J. Biochem. (London), 50, 298, 1952.

(11) H. BLACK, Anal. Chem., 23, 1792, 1951.

(12) R. MCCREADY, J. GUGGOLZ, V. SILVEIRA e H. OWENS, Anal. Chem., 22, 1156, 1950.

(13) L. KOEHLER, Anal. Chem., 24, 1576, 1952.

(14) T. SCOTT e E. MELVIN, Anal. Chem., 25, 1656, 1953.

(15) Anal. Chem., 27, 1791, 1955.

PARTE SPERIMENTALE

DETERMINAZIONE COLORIMETRICA DEGLI ZUCCHERI

Reattivo: g 2 di antrone Merck (*) si sciolgono in un litro di acido solforico Carlo Erba RP ($d = 1.840$).

La soluzione si prepara di solito qualche ora prima di usarla. Tenendola poi in recipiente di vetro a tappo smerigliato, al riparo della luce e a 0°C si può usare anche per tre giorni.

Soluzioni campione: le soluzioni acquose sono state preparate ogni volta prima dell'uso con glucosio e ramnosio Carlo Erba RP, alla concentrazione di $100 \mu\text{g/ml}$.

Procedimento: per mezzo di una microburetta ($1/100$), ml 2 della soluzione di carboidrato si portano in tubi da saggio (mm 16×150) e si ghiacciano immergendo in miscela frigorifera (ghiaccio e sale). Se si usano meno di ml 2 della soluzione di zucchero, si aggiunge tanta acqua distillata fino a raggiungere il volume finale di 2 ml.

Successivamente, tenendo poi i tubi da saggio in acqua e ghiaccio, si fanno gocciolare da una buretta ($1/100$), il cui rubinetto deve essere precedentemente bagnato con acido solforico concentrato, 4 ml di reattivo antrone sempre agitando. Si introduce in ogni tubo da saggio un agitatore di vetro ad elica (elica mm 9-10) che viene fatto ruotare vigorosamente ogni tre minuti durante le successive operazioni. Per evitare ogni sviluppo di calore che provocherebbe l'inizio della reazione, i tubi si lasciano per 5 minuti in bagno di acqua e ghiaccio.

Si tolgono poi i tubi dal bagno, si lasciano raggiungere la temperatura ambiente e si immergono a distanza di circa 2 cm l'uno dall'altro in acqua a temperatura costante per un tempo determinato (vedi oltre), trascorso il quale si blocca la reazione ponendo di nuovo i tubi in acqua e ghiaccio per 5 minuti.

Il colore che così si sviluppa viene letto, dopo 20 minuti a temperatura ambiente, allo spettrofotometro Beckman DU a $630 \text{ m}\mu$ (prova in bianco: reattivo ed acqua nelle medesime proporzioni sottoponendo agli stessi trattamenti del campione in esame escluso il riscaldamento).

(*) L'antrone è stato cristallizzato tre volte da benzolo ed etere di petrolio (3 : 1); si ottengono scagliette bianche a p. f. $157-158^{\circ}$.

Scelta della lunghezza d'onda per misurare l'assorbimento antrone-carboidrato: nella fig. 1 sono riportati gli spettri di assorbimento del prodotto della reazione antrone-glucosio, antrone-ramnosio e antrone-miscela glucosio ramnosio dopo tempi diversi di riscaldamento a 90°C.

La concentrazione di monosaccaridi nella miscela di reazione era di 100 µg per 6 ml; le altre condizioni di reazione erano quelle indicate sopra.

I massimi cadono tutti intorno a 630 mµ; soltanto per il ramnosio il massimo è spostato verso i 640 mµ però l'andamento della curva è tale da permettere, per uniformità di metodo, la lettura a 630 mµ senza perdita di sensibilità e precisione.

Si è scelta quindi per tutte le sostanze la lunghezza d'onda di 630 mµ.

Sono stati fatti gli spettri di assorbimento del colore antrone-ramnosio e antrone-miscela glucosio e ramnosio (1 : 1) anche dopo riscaldamento a 70° e 80°C e si è trovato che praticamente la posizione del λ max. è indipendente dalla temperatura alla quale il colore si sviluppa.

Scelta della temperatura e tempo di riscaldamento: nelle curve in fig. 2 è delineata l'influenza della temperatura sul rapporto tempo/assorbimento.

La concentrazione in monosaccaride era, come sopra, di 100 µg per 6 ml di miscela di reazione.

In tab. 1 sono riportate le temperature ed i tempi optimum di riscaldamento per lo sviluppo del colore. In queste condizioni non si raggiunge il massimo di sensibilità della reazione, però in relazione al tempo di riscaldamento si ottengono risultati più esatti e più facilmente riproducibili.

TABELLA 1

Zucchero	Temperatura C°	Tempo (minuti)
Glucosio	80	20
Ramnosio	70	14
Glucosio - ramnosio	90	10

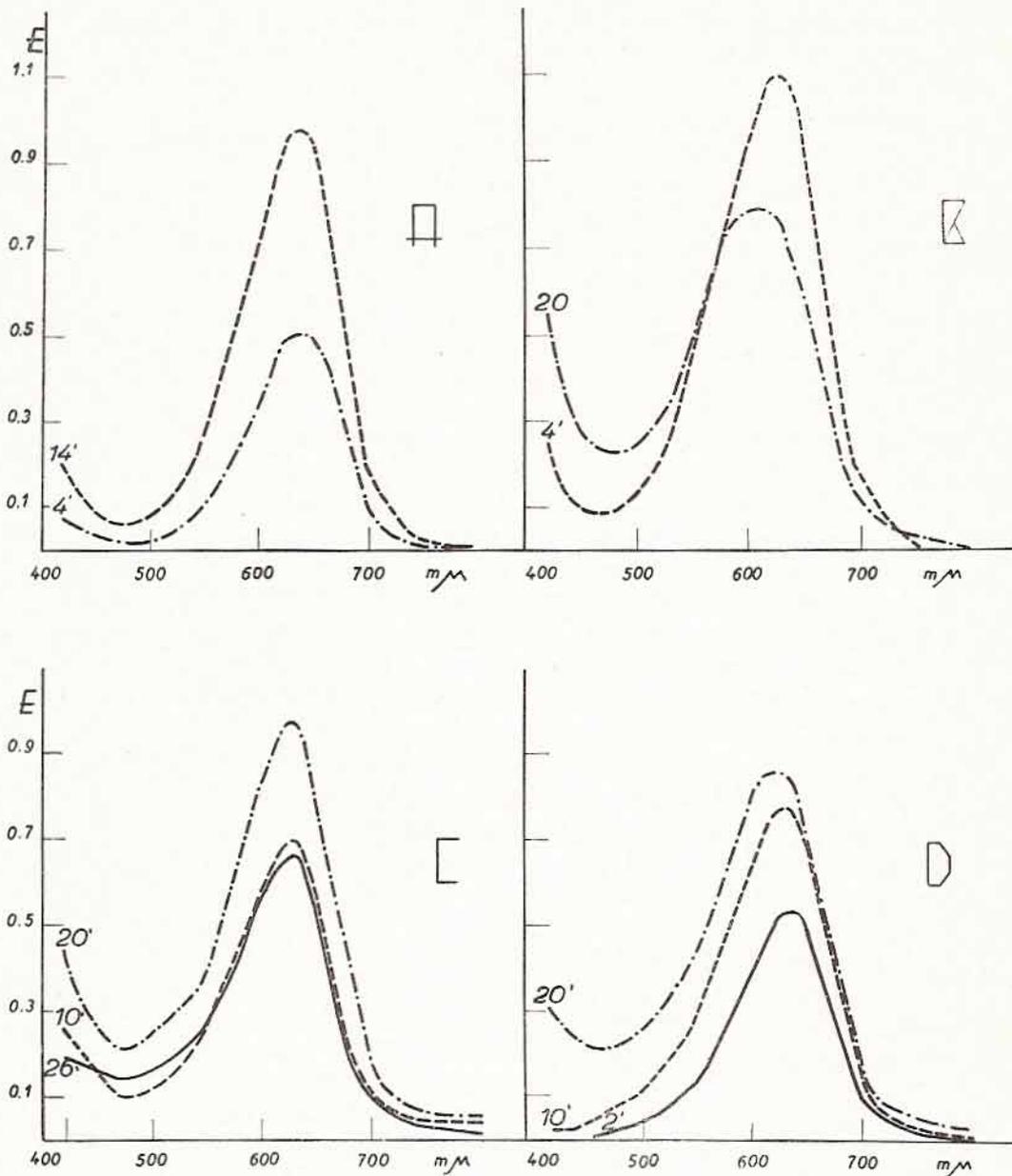


Fig. 1

A ramnosio a 70°C
B ramnosio a 90°C

C glucosio a 90°C
D glucosio e ramnosio (1 : 1)

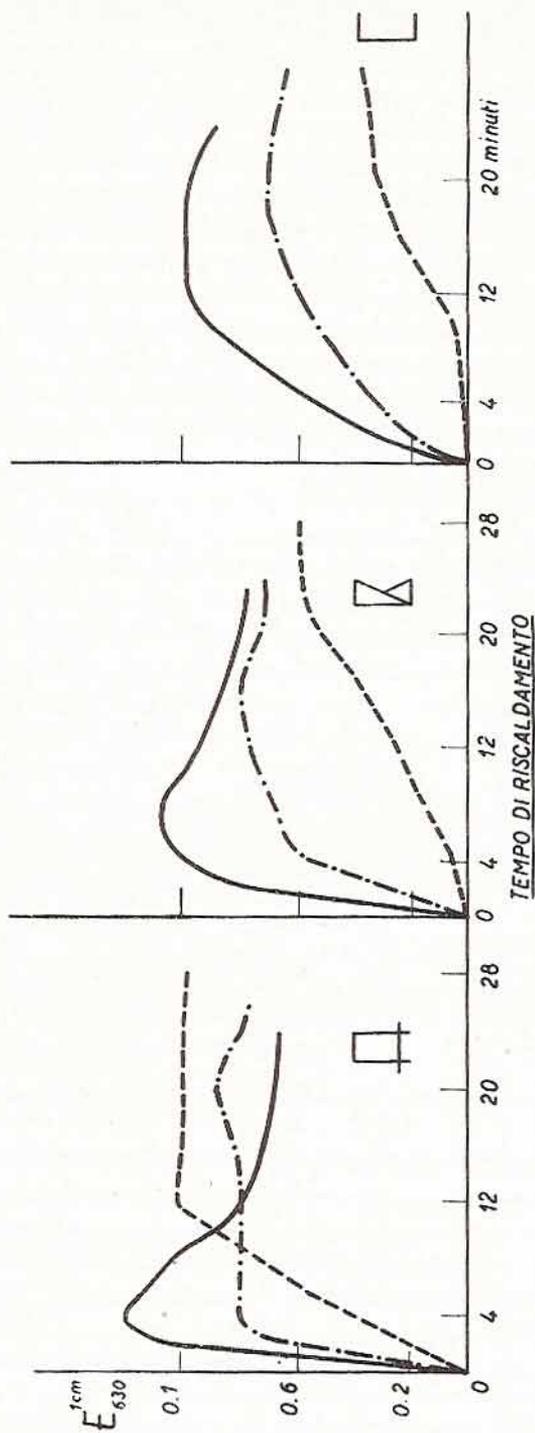


Fig. 2

— glucosio; — · — · ramosio; - - - glucosio e ramosio (1 : 1)
 A = 90°; B = 80°; C = 70°

Operando secondo le condizioni sopra riportate, dal diagramma risulta che per quantità di zuccheri comprese tra 20-100 μ g (fig. 3) la legge di Lambert-Beer è rispettata.

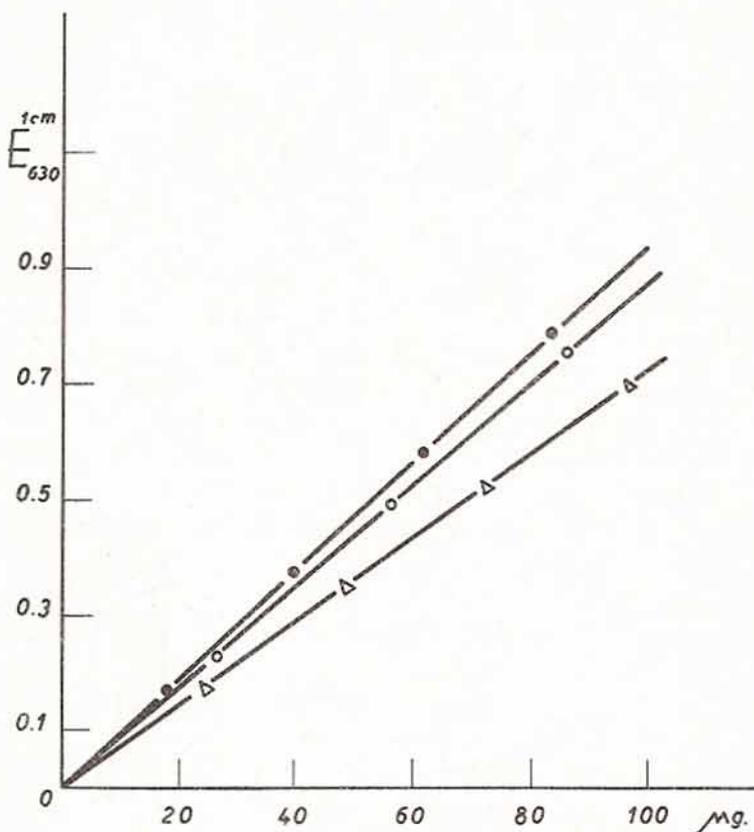


Fig. 3

- ramnosio
- glucosio
- △ glucosio e ramnosio (1 : 1)

Il fattore analitico ($A = \frac{\mu g}{E^{1cm}}$), calcolato in base alla quantità di sostanza contenuta in 6 ml di miscela di reazione, è per il glucosio 113,10; per il ramnosio 105,30; per la miscela glucosio-ramnosio (1 : 1) 137,70.

MICRODOSAGGIO DEGLI ETEROSIDI FLAVONICI

Il glucoside in esame (mg 1-2), già opportunamente purificato e cristallizzato, si idrolizza in una bevutina da cm^3 5 con ml 2 di

acqua distillata e ml 0,1 di acido solforico al 15% riscaldando a ricadere per due ore su bagno maria bollente. Si raffredda a temperatura ambiente e si lascia in riposo a 0°C per dodici ore.

I cristalli di aglicone formatosi vengono raccolti su imbuto filtrante per microanalisi (porosità μ 40-90) previamente tarato operando in depressione, lavati per tre volte con ml 1 ogni volta di acqua distillata e seccati nel vuoto su P_2O_5 fino a peso costante.

I dati relativi all'aglicone sono riportati nella tabella 2.

I liquidi di idrolisi, contenenti gli zuccheri e le acque di lavaggio, raccolti in un tubo di aspirazione da cm^3 10, vengono estratti due volte con circa ml 1,5 di etere etilico (privo di aldeidi e perossidi) in imbuto separatore da cm^3 10 per eliminare eventuali tracce di aglicone, di cui nel dosaggio non si è tenuto conto in quanto sono risultate del tutto trascurabili.

Eliminato per lieve riscaldamento l'etere disciolto, il liquido acquoso viene trasferito in matraccio tarato da 10 o 20 cm^3 e portato a volume con acqua distillata in modo da avere una concentrazione di circa 100 μg per 2 ml di soluzione, si procede quindi alla determinazione degli zuccheri con il metod descritto. L'acido solforico usato per l'idrolisi è in concentrazione talmente bassa da non interferire nell'andamento della reazione cromatica.

Nella tabella 2 sono riportati anche i dati relativi agli zuccheri che costituiscono i glucosidi.

TABELLA 2

Sostanza (*)	pesati mg	aglicone mg		zucchero mg	
		calc.	trov. (*)	calc.	trov.
Naningerin - 7 - monoglucoside	2,415	1,513	1,510	1,001	1,012
» » » »	1,235	0,774	0,770	0,509	0,506
Naringenin - 5 - diglucoside	1,190	0,543	0,539	0,718	0,709
» » » »	1,941	0,885	0,875	1,172	1,167
Miricetin - 3 - monoglucoside	1,110	0,735	0,703	0,416	0,420
Quercetin - 3 - rannoside	1,420	0,957	0,949	0,518	0,520
Quercetin - 3 - rannoglucoside	1,029	0,509	0,500	0,580	0,589
» » » »	2,103	1,041	1,034	1,185	1,180
Naringenin - 7 - rannoglucoside	1,830	0,858	0,849	1,084	1,080

(*) I prodotti sono stati essiccati nel vuoto (0,1 mm/Hg) su anidride fosforica fino a peso costante.

RIASSUNTO

Viene descritto un metodo di microdeterminazione quantitativa degli agliconi e zuccheri nei glucosidi, ramnosidi e glucoramnosidi flavonici naturali.

Dopo idrolisi dell'eteroside, l'aglicone è determinato per pesata e lo zucchero per via colorimetrica con soluzione solforica di antrone. Precede la ricerca delle condizioni optimum di reazione antrone-glucosio, antrone-ramnosio e antrone-miscela glucosio e ramnosio (1 : 1).

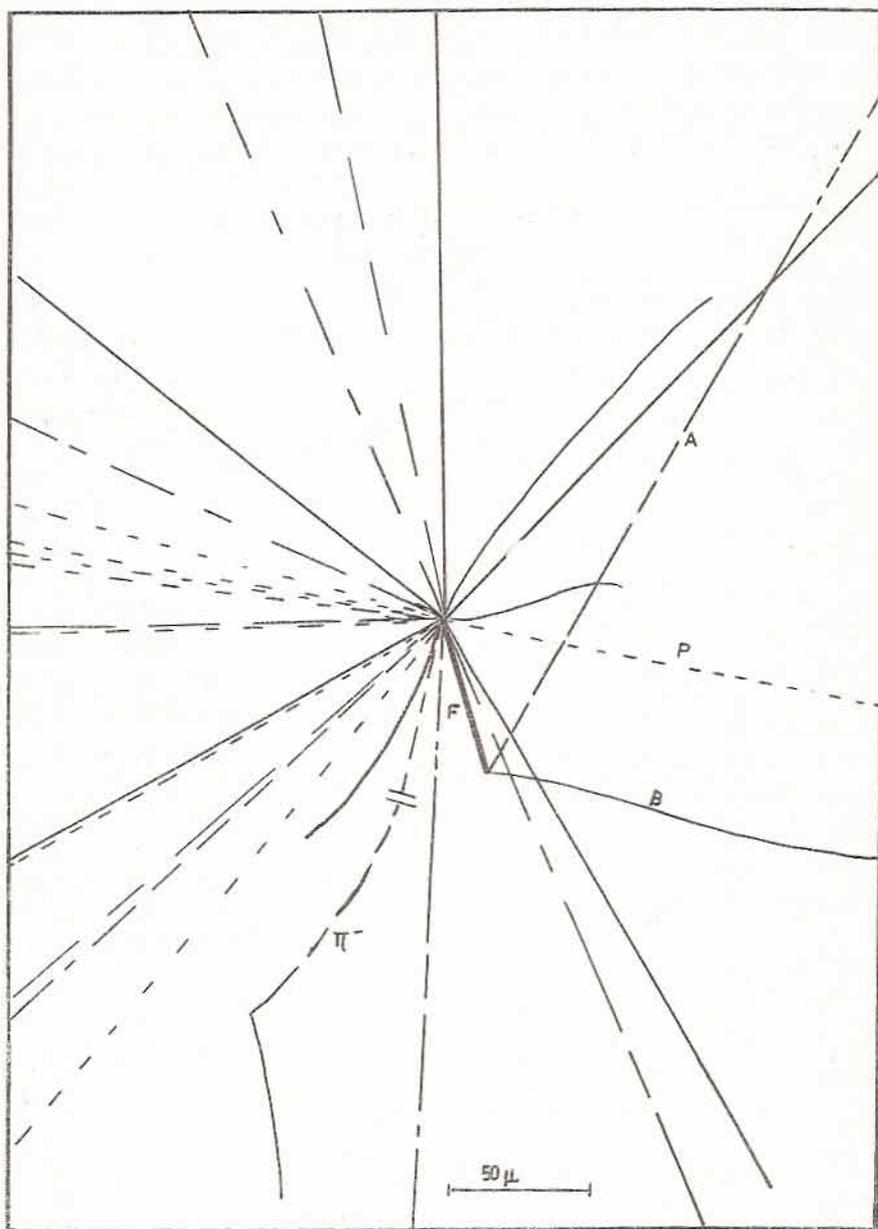
Comunicazione tenuta nella seduta del 14 giugno 1956

Iperframmento con decadimento non mesonico osservato in emulsioni nucleari

Nel 1952 Danysk e Pniewski (1) osservarono nelle emulsioni nucleari la traccia di un iperframmento, proveniente da una stella della radiazione cosmica, il quale si fermava nella emulsione fotografica ed in seguito si disintegrava liberando una energia di circa 140-180 M.e.V., e prospettarono l'interpretazione dell'evento.

Altri eventi del genere sono stati in seguito descritti ed elaborati da vari altri autori (2). Si ammette oggi generalmente che tali iperframmenti siano frammenti nucleari eccitati per la presenza di una particella Λ^0 al posto di un neutrone e che l'energia che si rende disponibile allorchè l'iperframmento, dopo essersi fermato si disintegra, sia dovuta al decadimento della Λ^0 stessa. Si è trovato che nei casi in cui la disintegrazione della Λ^0 avviene con emissione di un mesone π carico, l'energia che si rende disponibile è di circa 37 M.e.V., di circa 41 M.e.V. quando viene emesso un π^0 , e di circa 175 M.e.V. nel caso di decadimento non mesonico. Il decadimento mesonico risulta più frequente negli iperframmenti $\Lambda^0\text{H}$ e $\Lambda^0\text{He}$ mentre predomina il decadimento non mesonico nel caso degli iperframmenti più pesanti.

Durante la esplorazione sistematica di uno stack di 40 emulsioni nucleari Ilford G5 delle dimensioni di 15x15 cm. e dello spessore di 600 μ , le quali sono rimaste esposte ai raggi cosmici per circa 7 ore alla quota di circa 31 km., durante il lanci del Texas del 1955, è stato osservato un caso di disintegrazione non mesonica di un iperframmento $\Lambda^0\text{He}$. L'evento è disegnato, in proiezione, nella figura. L'iperframmento F viene emesso da una stella del tipo $21+7p$, un ramo grigio della quale è un mesone lento π^- che dà luogo, dopo un percorso di 1217 μ , ad una stella ad un ramo. L'iperframmento, dopo aver percorso nell'emulsione 117 μ , dà luogo ad una stella a due rami, A e B, aventi rispettivamente percorsi di 1716 μ e 326 μ , i



quali, dal conteggio del numero delle lacune, risultano dovuti a particelle di carica unitaria. Gli angoli, nello spazio sono: $\widehat{FA}=65, 6^\circ$; $\widehat{FB}=90, 0^\circ$; $\widehat{AB}=70, 3^\circ$; le tre tracce risultano non complanari.

Nell'ipotesi più probabile che si tratti di protoni, alla traccia A compete una energia di 19,5 M.e.V. ed alla traccia B una energia di 7,4 M.e.V. (3). L'energia visibile essendo pertanto di soli 26,9 M.e.V., essa non sarebbe incompatibile con l'ipotesi della emissione di un π^0 , oltre ad eventuali neutroni. Il bilancio delle quantità di moto mostra però che l'ipotesi del decadimento mesonico, con emissione di un π^0 è insostenibile, poichè l'energia cinetica totale risulterebbe superiore a quella che si rende disponibile nel caso del decadimento mesonico di un iperframmento contenente una Λ^0 , e ciò a maggior ragione nell'ipotesi che le particelle A e B, anzichè protoni, siano deutoni o tritoni. D'altra parte i bilanci delle energie e delle quantità di moto non risultano verificati neppure nell'ipotesi della emissione di un solo neutrone.

Si deve perciò concludere che si tratta di un caso di decadimento non mesonico di un iperframmento ΔHe^4 , o di un isotopo dell'elio di massa maggiore, in due particelle di carica unitaria, probabilmente protoni, ed almeno due neutroni.

Ringrazio il Prof. G. Lovera per il suo costante interessamento a questo lavoro e per i suoi preziosi consigli; il Dr. A. Roberts del ONR di Londra, organizzatore del volo del Texas; il Prof. J. Crussard, il Prof. N. Dallaporta, il Dr. Y. Goldschmidt-Clermont, il Prof. F. G. Houtermans, il Prof. G. P. S. Occhialini, il Prof. C. F. Powell, il Prof. A. Rostagni per il loro aiuto durante le varie fasi della partecipazione al volo e del successivo trattamento dello stack.

RIASSUNTO

Viene descritto un caso di disintegrazione non mesonica di un iperframmento osservato in emulsioni nucleari. Si tratta di un nucleo di ΔHe il quale dà luogo a due particelle di carica unitaria (probabilmente protoni) e ad almeno due neutroni.

Modena, Giugno 1956.

BIBLIOGRAFIA

- (1) M. DANYSK e J. PNIEWSKI, *Delayed Disintegration of a Heavy Nuclear Fragment*, I-Phil. Mag., 44, 348-350, 1953.
- (2) Ampie bibliografie si trovano, ad es. in: LEVI SETTI, *Unstable Fragments*, Suppl. N. C., Serie X, Vol. II, n. 1, 263-274, 1955; ed in: W. F. FRY, J. SCHNEPS e M. S. SWAMI, *Disintegration of Hyperfragments*, Phys. Rev., 99, 3, 1561-1573, 1955.
- (3) H. FAY, K. GOTSTEIN e K. HAIN, *Numerical Tables of Relations frequently used in Nuclear Emulsion Work*, Suppl. N. C., Serie IX, Vol. XII, n. 2, 234-263, 1954.

Un alimentatore stabilizzato a tensione d'uscita variabile per contatori a scintillazione

La stabilizzazione della tensione dei fotomoltiplicatori facenti parte di contatori a scintillazione è della massima importanza qualora tali contatori vengano impiegati come sorgenti di impulsi di ampiezza proporzionale all'energia delle radiazioni in esame. È ben nota infatti la forte dipendenza del fattore di amplificazione dei fototubi dalla tensione applicata ai dinodi ed è quindi necessario che nelle misure di energia le fluttuazioni di tale tensione siano ridotte a valori trascurabili.

Gli alimentatori per fotomoltiplicatori debbono perciò essere provvisti di opportuni dispositivi capaci di eliminare o quasi le fluttuazioni della tensione d'uscita dovute alle variazioni della tensione di rete e debbono altresì presentare una minima deriva di tale tensione d'uscita nel tempo. I suddetti alimentatori possono essere di due tipi. Quelli del primo possono schematizzarsi come nella fig. 1.

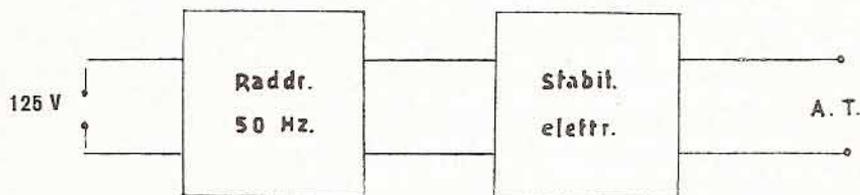


Fig. 1

In essi l'alta tensione è ottenuta da un trasformatore elevatore che funziona a frequenza di rete; detta tensione, raddrizzata e livellata, viene poi stabilizzata da un opportuno « stabilizzatore elettronico ».

Il principale inconveniente di questo alimentatore è che, funzionando a frequenza di rete, il raddrizzatore richiede l'uso di un

filtro di ingombro notevole per i valori relativamente alti dell'induttanza e delle capacità e l'alto isolamento che debbono presentare verso massa.

Gli alimentatori del secondo tipo possono schematizzarsi come nella fig. 2.

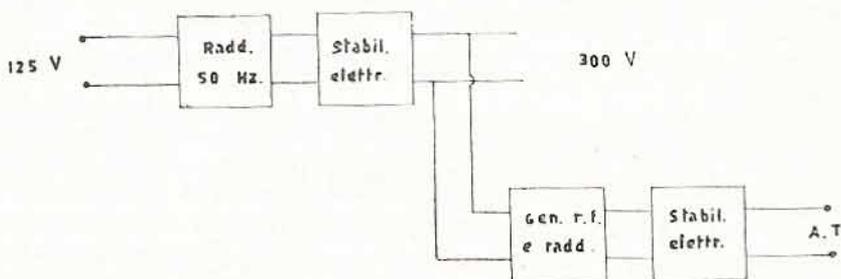


Fig. 2

In essi l'alta tensione viene generata da un oscillatore a radiofrequenza alimentato da una tensione stabilizzata. L'alta tensione a r.f. viene quindi raddrizzata e stabilizzata. Il filtro del raddrizzatore può essere ora di ridottissime dimensioni e perfettamente efficiente, essendo sufficienti una resistenza ed una o due capacità di basso valore per bloccare le componenti ad alta frequenza degli impulsi provenienti dalla valvola raddrizzatrice.

La costruzione di un tale alimentatore presenta però difficoltà nella parte generatrice dell'alta tensione a r.f. Tale parte può essere del tipo schematizzato in fig. 3, la quale include anche il raddrizzatore.

L'analisi del circuito mostra che affinché il tubo possa oscillare deve valere la seguente diseuguaglianza (*).

$$R_2^2 \frac{C_2}{L_2} < 2 \left(1 - \sqrt{1 - K^2} \right)$$

dove R_2 è dato dalla relazione:

$$R_2 = r_2 - R$$

essendo ora r_2 la resistenza ohmica dell'induttanza L_2 ed R la resistenza negativa che appare nel circuito che è formata da varie parti:

(*) V. nota (1).

resistenza a r.f. resistenza di fuga dei dielettrici ecc. e dalla resistenza di carico del raddrizzatore collegate in serie.

K è poi dato dall'equazione

$$K^2 = \frac{m^2}{L_1 L_2}$$

dove m, L_1 ed L_2 hanno ovvi significati.

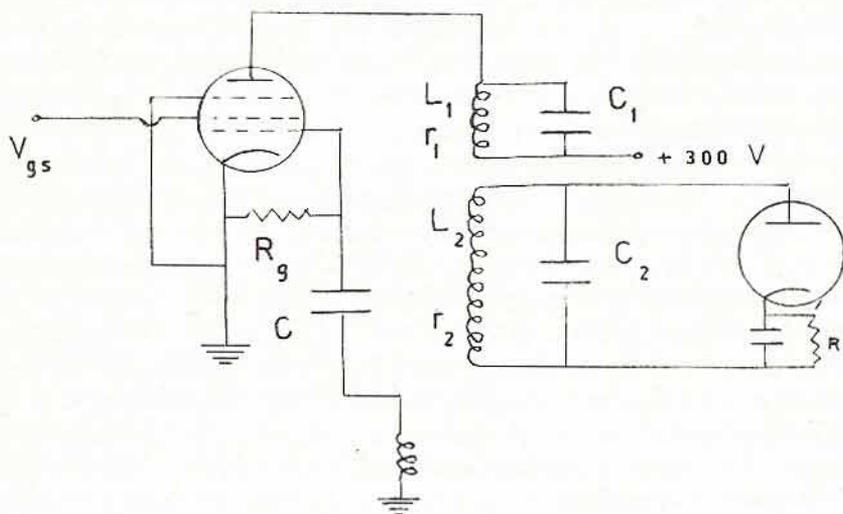


Fig. 3

Dalla precedente disequaglianza risulta che per una certa tensione d'uscita (un certo valore del carico e quindi di R_2) il rapporto $\frac{C_2}{L_2}$ può avere un valore massimo oltre il quale il circuito non può oscillare. (Facciamo notare che R_2 è al minimo dell'ordine del $M\Omega$). Ora C_2 è costituito in gran parte dalla capacità distribuita del trasformatore elevatore L_2 e si comprende bene come l'avvolgimento di tale trasformatore richieda particolari cure e che in pratica si ottengono i risultati voluti soltanto dopo parecchi tentativi empirici. Inoltre, per avere una tensione d'uscita non esposta a brusche variazioni all'atto della riaccensione dell'apparecchio (**), è necessario che l'accoppiamento tra placca e griglia del tubo oscillatore

(**) V. nota (2).

avvenga attraverso l'avvolgimento elevatore. L'oscillatore può poi funzionare a due frequenze diverse a seconda che l'accoppiamento di L_1 con L_2 avviene in un senso o nell'altro. Si hanno quindi due possibili valori della tensione $e_2 = -jm \omega I_1$ e possibili difficoltà per il circuito ad oscillare, se gli avvolgimenti non sono opportunamente dimensionati ed accoppiati (***)).

Il generatore da me costruito ha, invece il pregio di non richiedere particolari accorgimenti costruttivi, è stabilissimo per quanto riguarda la tensione d'uscita, oscilla ad una sola frequenza senza richiedere l'uso di un condensatore variabile C_1 isolato verso massa e consente, qualora possa servire, l'erogazione di una tensione variabile con continuità da zero fino al massimo, mediante il controllo della tensione di griglia schermo del tubo oscillatore — (Il circuito oscilla anche con tensione di schermo negativa rispetto al catodo).

Il trasformatore impiegato è stato ottenuto collegando opportunamente gli avvolgimenti di un trasformatore d'uscita per deflessione orizzontale ad alta tensione a nucleo di ferrite 3C2. Trasformatori di questo tipo sono reperibili normalmente sul mercato dei pezzi staccati o di ricambio per televisori. Essi hanno, come è noto; un avvolgimento di parecchie spire il quale, utilizzando come autotrasformatore elevatore gli impulsi di corrente che provvedono alla deflessione elettromagnetica del pennello elettronico del tubo televisivo, fornisce un'alta tensione per l'alimentazione del tubo stesso.

Gli impulsi di corrente sono prelevati da un tubo di potenza pilotato da un multivibratore la cui frequenza è controllata dai segnali di sincronismo orizzontale captati dal ricevitore T. V.

Nel generatore costruito, ho fatto oscillare un pentodo 6V6 GT utilizzando parte degli avvolgimenti di un trasformatore del tipo suddetto e collegando parte dei rimanenti in modo da ottenere un trasformatore in salita secondo lo schema di fig. 4.

La tensione oscillante di frequenza di circa 15 Kz viene raddrizzata e facilmente livellata, nel modo che è indicato in fig. 4. Essa viene controllata agendo sulla griglia schermo del pentodo a fascio e viene quindi stabilizzata da apposito circuito.

L'alimentatore costruito ha lo schema generale di fig. 5.

Esso utilizza il circuito testè descritto e provvede due tensioni d'uscita, una a 300 V 0,3 A. l'altra variabile da 500 a oltre 2000 V.

(***) V. nota (1).

(Se si richiede un'erogazione di più di 1 mA la max tensione disponibile è di 1300 V).

Un esame dello schema generale mostra che la parte stabilizzatrice della tensione a 300 V è di tipo convenzionale. La tensione che essa fornisce alimenta circuiti esterni oltre che la parte generatrice

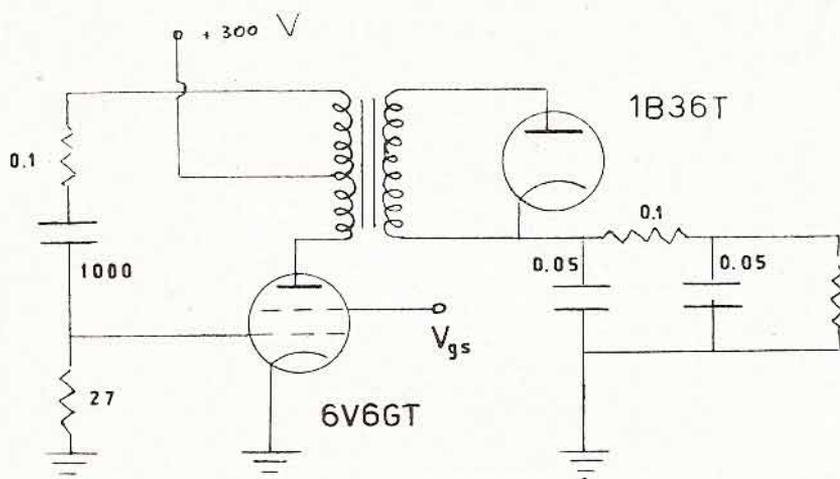


Fig. 4

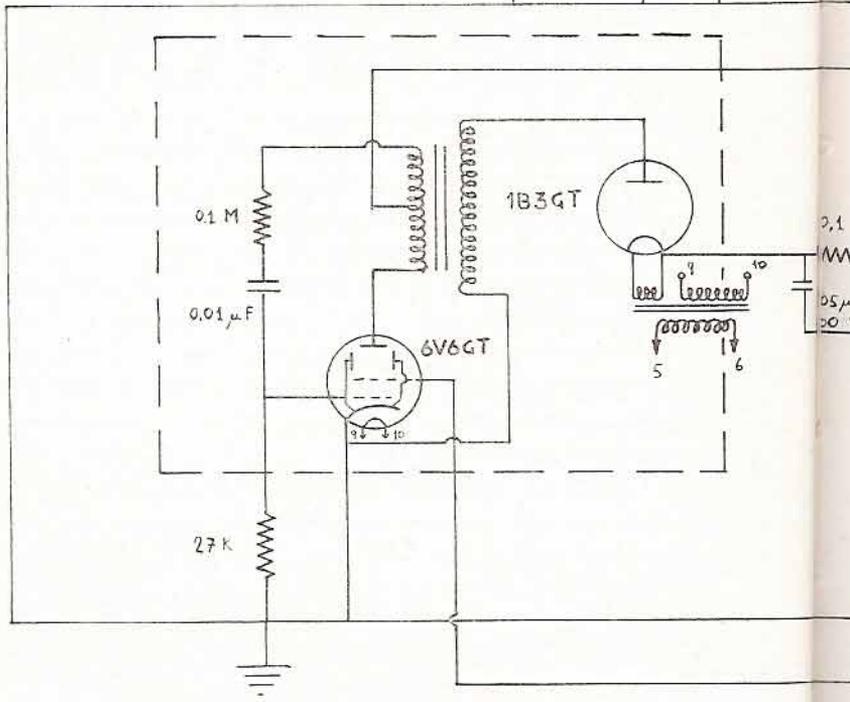
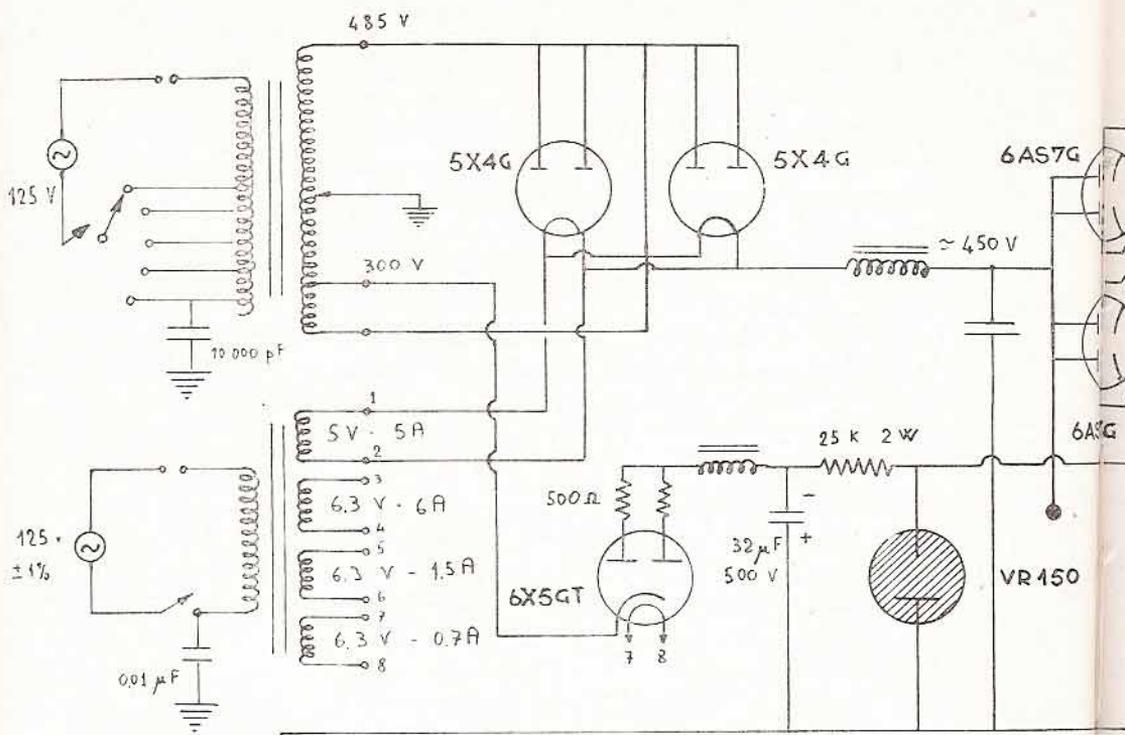
dell'alta tensione. Quest'ultima, come si vede, è stabilizzata da un amplificatore differenziale (tubo 6SL7GT) che preleva parte della tensione d'uscita, l'amplifica e pel tramite del tubo 6J5 GT agisce sulla griglia schermo del tubo oscillatore provocando una variazione di tensione di senso contrario a quella avvenuta eventualmente all'uscita, tendendo così ad eliminarla.

I risultati ottenuti dall'apparecchio sono i seguenti:

Variazione della tensione d'uscita per una variazione di rete del $\pm 10\%$: 0,01%.

L'apparecchio richiede circa una mezz'ora per entrare a regime e nelle successive 7 ore presenta una deriva massima dell'ordine di circa 1.2 V su 1250.

Ha ciò un fattore di deriva dell'ordine di 10^{-3} volte, la tensione d'uscita.



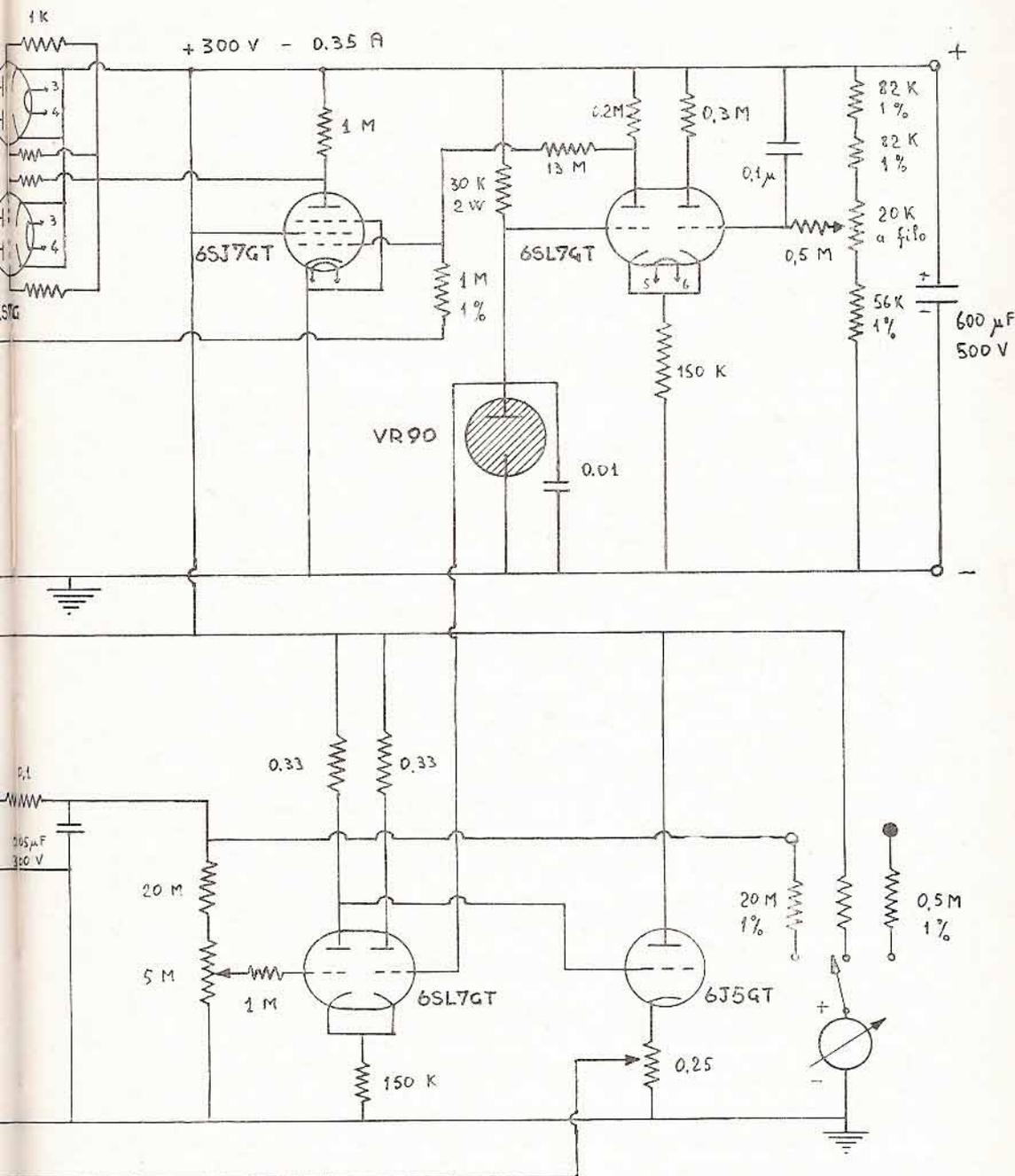


Fig. 5

1) Con riferimento alla fig. 3 possiamo scrivere le equazioni:

$$(R_1 + j X_1) I_1 = -j m \omega I_2$$

$$(R_2 + j X_2) I_2 = -j m \omega I_1$$

dove $R_1 = r_1 - R$, $R_2 = r_2 - R$; R essendo la resistenza negativa che appare nel circuito quando oscilla. Eliminando I_2 fra queste due equazioni, si ottiene:

$$R_1 = -a R_2$$

$$X_1 = a X_2$$

con:

$$a = m^2 \omega^2 / (R_2^2 + X_2^2)$$

Affinchè il sistema oscilli è necessario che R_1 sia negativa.

Poniamo quindi:

$$R_1 = -R'_1$$

Si ha allora:

$$R'_1 = a R_2$$

$$X_1 = a X_2 = (R'_1 / R_2) \cdot X_2$$

da cui:

$$X_1 / R'_1 = X_2 / R_2$$

Mettendo al posto di X_1 ed X_2 i loro valori:

$$X_1 = L_1 \omega - 1 / C_1 \omega ; \quad X_2 = L_2 \omega - 1 / C_2 \omega$$

e ponendo:

$$\omega_1^2 = 1 / L_1 C_1 \quad \text{ed} \quad \omega_2^2 = 1 / L_2 C_2,$$

risulta:

$$R_2 C_2 \omega_2^2 (\omega^2 - \omega_1^2) = R'_1 C_1 \omega_1^2 (\omega^2 - \omega_2^2)$$

Ricordiamo che $R'_1 = a R_2$ e che X_2 si può trasformare nel modo seguente:

$$X_2 = L_2 \omega - 1 / C_2 \omega = (\omega^2 - \omega_2^2) / (C_2 \omega \omega_2^2)$$

Possiamo allora trasformare la precedente equazione nella seguente:

$$(\omega^2 - \omega_1^2) R_2 C_2 \omega^2 \omega_2^4 + (\omega^2 - \omega_1^2) (\omega^2 - \omega_2^2)^2 = k^2 \omega^4 (\omega^2 - \omega_2^2)$$

con:

$$k^2 = m^2 / L_1 L_2$$

L'equazione (1), considerando ω^2 come funzione ed ω_1^2 come variabile indipendente, ha un andamento del tipo indicato in fig. 6 e considerando invece C_1 come variabile si ha la fig. 7.

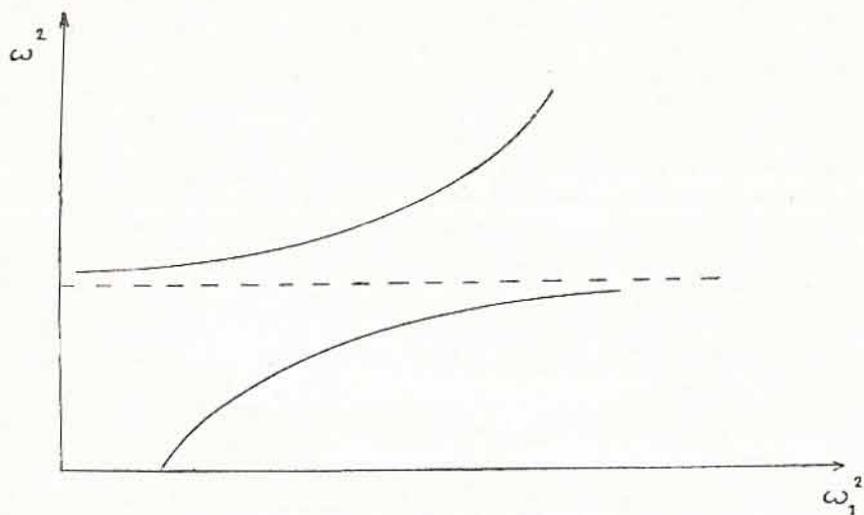


Fig. 6

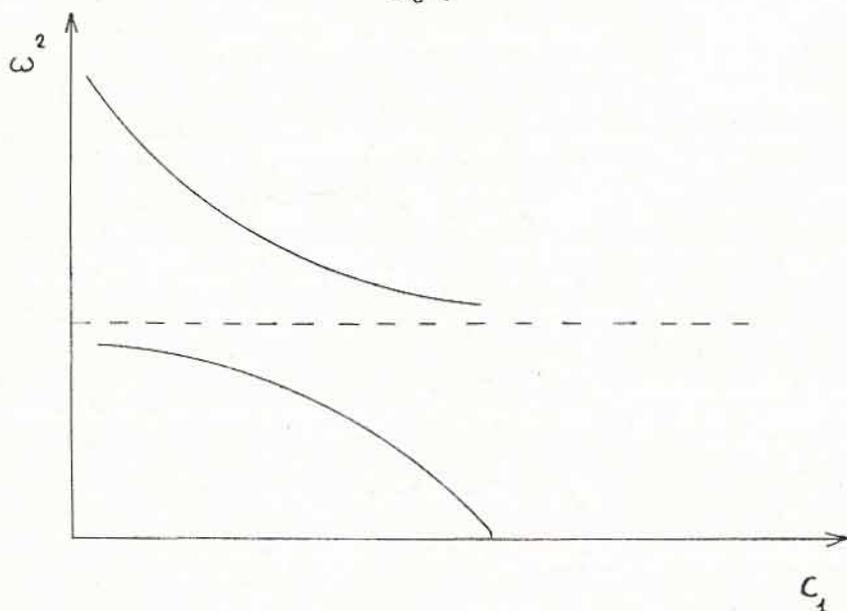


Fig. 7

Si vede dunque che per un certo valore di C_1 si possono avere oscillazioni a due frequenze diverse.

Se i due circuiti sono accordati alla medesima frequenza:

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$$

L'equazione (1) diventa:

$$\omega^4 (1 - k^2) + \omega^2 (R_2^2 C_2^2 \omega_0^4 - 2 \omega_0^2) + \omega_0^4 = 0$$

che è un'equazione biquadratica in ω .

Affinchè si abbiano oscillazioni il discriminante di tale equazione deve essere positivo:

$$\Delta = (R_2^2 C_2^2 \omega_0^4 - 2 \omega_0^2)^2 - 4(1 - k^2) \omega_0^4 > 0$$

cioè:

$$(R_2^2 C_2^2 \omega_0^4 - 2 \omega_0^2)^2 > 4(1 - k^2) \omega_0^4$$

Prendendo le radici abbiamo le disuguaglianze:

$$R_2^2 C_2^2 \omega_0^4 - 2 \omega_0^2 > 2 \sqrt{1 - k^2} \omega_0^2$$

$$R_2^2 C_2^2 \omega_0^4 - 2 \omega_0^2 < -2 \sqrt{1 - k^2} \omega_0^2$$

che diventano:

$$R_2^2 C_2 / L_2 > 2(1 + \sqrt{1 - k^2})$$

$$R_2^2 C_2 / L_2 < 2(1 - \sqrt{1 - k^2})$$

Per:

$$2(1 - \sqrt{1 - k^2}) < R_2^2 C_2 / L_2 < 2(1 + \sqrt{1 - k^2})$$

non si hanno oscillazioni.

Supponendo $R_2 = 0$, cioè supponendo che il sistema funzioni a vuoto, l'equazione (2) diventa:

$$\omega^4 (1 - k^2) - 2 \omega^2 \omega_0^2 + \omega_0^4 = 0$$

e si possono mediante essa mettere in luce le radici, che sono:

$$\omega' = \omega_0 / \sqrt{1 + k^2} \quad \omega'' = \omega_0 / \sqrt{1 - k^2}$$

Esse dicono che l'oscillazione avverrà su ω' e su ω'' a seconda del senso di accoppiamento (+ k o - k)

2) Nel caso di accoppiamento diretto tra l'avvolgimento di placca e quello di griglia, si osserva un funzionamento su frequenze diverse aprendo o chiudendo il circuito.

La curva della tensione in funzione della frequenza ha l'andamento indicato nella fig. 3.

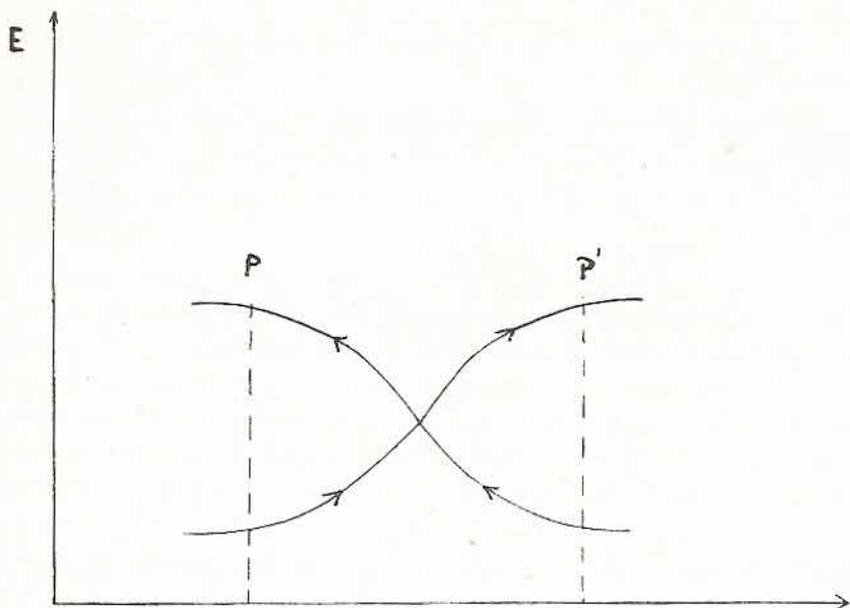


Fig. 3

Si vede che la tensione dipende dal senso nel quale è descritta la curva e che ai punti P e P' si ha una brusca variazione della tensione stessa.

BIBLIOGRAFIA

- ELMORE W. C., SANDS, « Electronics Experimental Techniques » Mc Graw-Hill Book Company.
- SCHADE O. H., Proc. I.R.E. 31, 158 - Aprile 1943.
- CHASSAT R., « La Television Française » 55 - Genn.-Febb. 1950.

Effetto delle condizioni ambientali sulle costanti fisiche

In una precedente comunicazione (1) fu segnalato che:

1) Il postulato che una sostanza chimicamente definita si debba considerare come avente una costituzione invariabilmente determinata, intimamente connessa alle sue proprietà fisiche caratterizzate dalle costanti inerenti ad essa, non è da intendersi in senso assoluto in quanto *il tutto è funzione delle condizioni* in cui la sostanza stessa si è formata e non limitando queste alle solite circostanze meccaniche e termiche (rame trafilato, metallo temprato, ecc.) ma comprendendo fra queste condizioni anche agenti fisici come il campo elettrico, magnetico, ecc. esistenti, pur che si tratti di processi di formazione ai quali l'agente fisico in questione possa esser non del tutto estraneo.

2) Benchè nella Fisica generalmente si studino gli effetti di un solo agente ed assai più raramente effetti combinati, pure la considerazione della simultaneità di due (o più) agenti fisici è da ritenersi degna di esame e *non limitatamente come si è fatto finora* ad agenti meccanici, termici o magnetici, ma considerando il fatto *da un punto di vista assolutamente generale* pur che si tratti di agenti fisici suscettibili ad interagire.

Chi scrive si è preoccupata mediante una serie di ricerche sperimentali, di dimostrare l'opportunità di *generalizzare* l'importanza dell'effetto dovuto ad agenti fisici agenti simultaneamente, onde considerare i pochi casi noti della fisica e della chimica classiche (tempera, torsione di un filo magnetizzato percorso da corrente ecc.) non come effetti sporadici, ma come casi particolarmente evidenti di una fenomenologia dovuta ad un principio generale abbracciante anche tutti quei casi che, o per la esiguità degli effetti prodotti, o perchè non ancora esaminati, furono fino ad ora presi pochissimo o addirittura non affatto in considerazione.

Le esperienze eseguite parte in Italia e parte in Germania, richiamate nella comunicazione suddetta (1), contemplano l'effetto di un campo magnetico agente durante il processo o di solidificazione o di tempera di determinate sostanze; effetto che consiste in modifiche permanenti di alcune proprietà fisiche.

Altre esperienze non meno importanti ed ivi richiamate sono quelle che concernono gli elettreti.

Attualmente è da segnalare in proposito un fenomeno scoperto quasi contemporaneamente da scienziati francesi ed americani e che, se esiguo come entità dell'effetto, è però notevole come conferma del principio suddetto.

Già da diversi anni il teorico francese R. Daudel (2) prevede che alcune proprietà nucleari — precisamente il periodo di semitrasformazione di un elemento radioattivo nei casi di:

- cattura K (in generale di cattura di un elettrone di uno dei strati che circondano il nucleo),
- conversione interna,
- emissione beta,

sia lievemente diverso a seconda che l'elemento a cui si riferisce è allo stato di atomo oppure di ione; non solo, ma anche a seconda dello stato di aggregazione dell'elemento in esame.

Si tratta evidentemente di una proprietà nucleare alla quale lo stato degli elettroni orbitali non è estraneo — come dimostrato teoricamente dal Daudel (2) e dai suoi collaboratori (3) —: tuttavia, data l'esiguità dell'effetto, fu difficile confermarlo sperimentalmente; in un primo tempo, di fronte ad esperienze con risultato positivo sul Be^7 eseguite in Francia (3), stanno altre negative eseguite in America (4), ma in seguito, sempre a proposito dello stesso elemento, il risultato positivo fu confermato anche dagli scienziati americani (5) in accordo, almeno qualitativamente, con quelli francesi, per cui si poté ammettere, già nel 1951, che la costante radioattiva del Be^7 allo stato di metallo è in modo certo superiore a quella che esso rivela allo stato di fluoruro.

Esperienze ulteriori sul tecnecio 99 (6) dimostrarono in modo certo che questo elemento radioattivo, che subisce una transizione isomerica, presenta per questa un periodo lievemente maggiore allo stato di metallo o di solfuro che non allo stato di tecnecio potassico.

Da parte degli stessi autori (7) fu osservato in seguito che il

periodo di questo elemento diminuisce del $0,25\%$ quando esso è compreso a 10.000 atmosfere.

Dai risultati su accennati si possono dedurre le seguenti conclusioni:

1) Lo stato degli elettroni orbitali e la maggior o minor vicinanza di altri atomi sono circostanze sufficienti a produrre — sebbene in misura minima — alterazioni di un processo essenzialmente nucleare con modifica di una costante fisica ritenuta fra le più invariabili quale il periodo di semitrasformazione di una sostanza radioattiva.

2) Esiste un'altra prova di quanto affermato dall'A. fin dal 1949 circa l'opportunità di tener conto dell'effetto delle condizioni ambientali sull'andamento e sul risultato di un processo fisico, pur che gli agenti fisici che intervengono siano atti ad interagire.

3) A proposito della conclusione che, in via di massima, bisogna attribuire un peso non nullo alle condizioni ambientali, è forse opportuno cogliere l'occasione per segnalare il fatto che le condizioni di campo elettromagnetico in cui viviamo sono in continua variazione ed, in ogni modo, assai diverse da quelle esistenti cinquant'anni fa, per cui potrebbe forse essere non del tutto vana la proposta di qualche ricerca in merito agli eventuali effetti dovuti alla presenza di sempre più numerose onde e. m. create artificialmente (*).

(*) Esperimenti diretti a questo scopo sono da non confondersi:

- nè con le molte ricerche dirette allo scopo di conoscere l'effetto di radiazioni appositamente prodotte ed usate nell'esame di processi della vita vegetativa — (generalmente si tratta di radiazioni di frequenza relativamente elevata) —;
- nè con gli studi che si prevedono nel prossimo futuro inerenti agli effetti biologici delle radiazioni provenienti da reazioni nucleari o da isotopi radioattivi;
- nè con gli studi inerenti alle interazioni fra campi elettromagnetici e fenomeni meteorologici.

Il complesso di onde e. m. di origine artificiale che si sovrappongono dà luogo a campi risultanti di intensità variabile ma agenti con continuità nel tempo, quindi eventuali effetti dovuti ad essi possono attendersi di entità minima, rivelati in seguito ad osservazioni fatte per lunghissimi periodi di tempo e riferiti a processi della vita vegetativa scelti preferibilmente fra quelli che, in prove specifiche preliminari, si dimostrarono non del tutto insensibili ad onde e. m. di frequenza bassa, meglio se addirittura prossima ad alcune di quelle artificiali più frequentemente presenti.

Le osservazioni dovrebbero esser fatte confrontando i processi suddetti in due ambienti tali che:

- l'uno ricevesse liberamente tutte le onde giungenti in quel luogo e l'altro, me-

dianete opportune schermature, fosse liberato almeno dalle radiazioni dovute prevalentemente a cause artificiali;

— contemporaneamente in entrambi si facesse in modo da conservare identiche tutte le altre condizioni (temperatura, ventilazione, ecc.).

A riprova e precisazione poi fare anche osservazioni in un terzo ambiente in cui — ferme restando le condizioni di temperatura, ventilazione, ecc. identiche a quelle precedenti — si fosse in presenza di onde e. m. di frequenza simile a quella delle onde artificiali più frequentemente presenti, ma di intensità particolarmente elevata.

Eventuali effetti attendibili da esperimenti di tal genere — al pari di quelli citati nella nota (1) relativi alle ricerche eseguite dall'A., si potrebbero riconoscere però solo superando particolari difficoltà sperimentali perchè, a motivo della loro piccola entità, richiederebbero misure eccezionalmente delicate e numerose.

Comunicata nella seduta del 12 Dicembre 1956.

BIBLIOGRAFIA

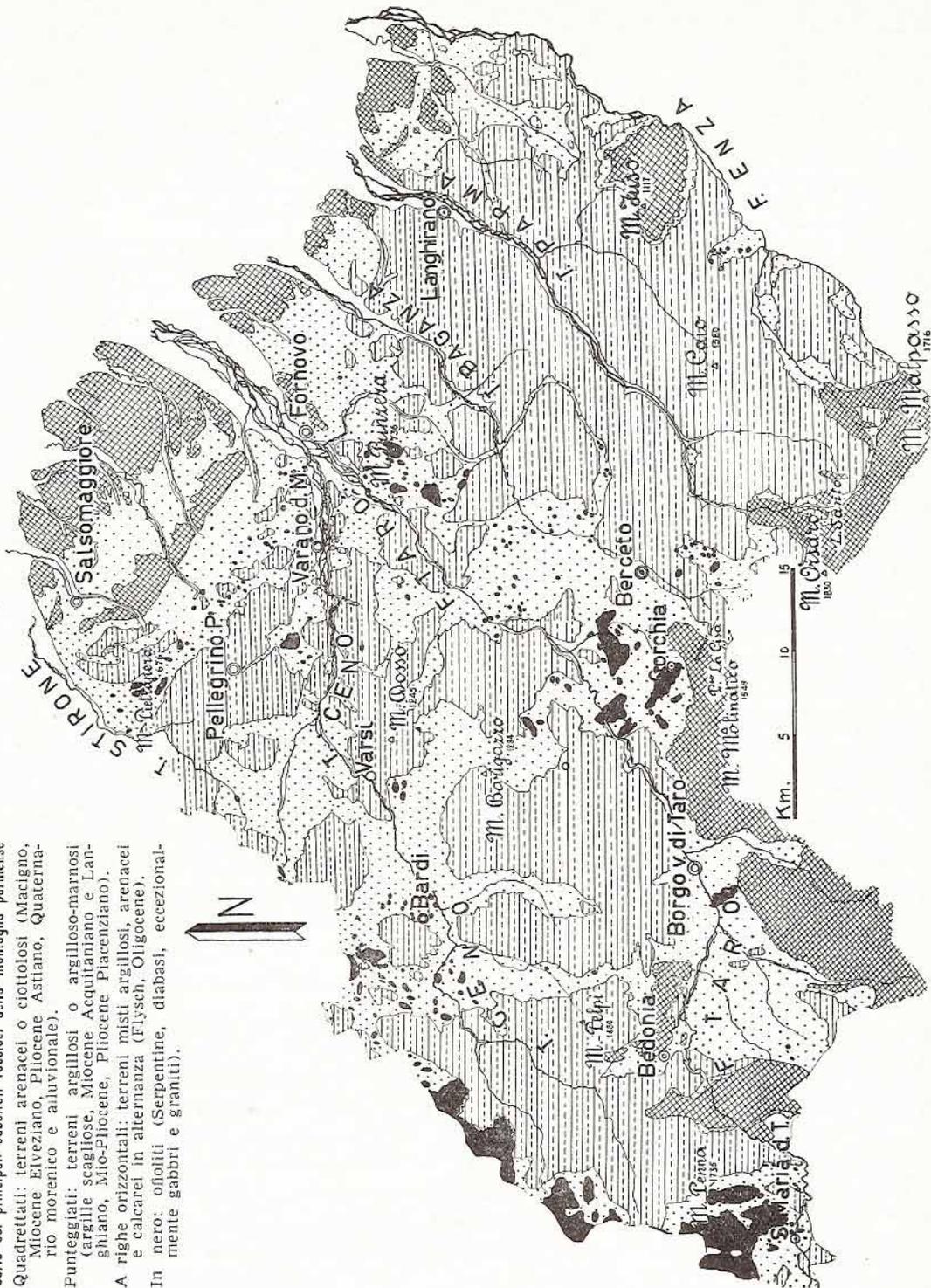
- (1) G. MAYR, *Concomitanza di Azioni Fisiche* « Atti della Società dei Matematici e naturalisti di Modena », LXXX, (1949).
- (2) R. DAUDEL, « Journal de Physique Le Radium », XIII, 557, (1952) - « La Revue de Optique », *Interaction entre le noyau et son cortège électronique*.
- (3) BOUCHEZ. M.me - DAUDEL R. DAUDEL - MUXART - ROGOZINSKI, « J. de Physique Le Radium », X, 201, (1949).
- (4) SEGRÈ et WIEGAND, « Phys. Rev. », LXXV, 39, (1949).
- (5) LEININGER - SEGRÈ - WIEGAND, « Phys. Rev. », LXXXI, 280, (1951).
- (6) BAINBRIDGE - GOLDHABER - WILSON, « Phys. Rev. », LXXXIV, 1260, (1951).
- (7) BAINBRIDGE, « Chemical and Engineering News », XXX, 7, 651, (1952).

Carta dei principali substrati rocciosi della montagna parmense
 Quadretti: terreni arenacei o ciottolosi (Macigno, Miocene Elveziano, Pliocene Astiano, Quaternario morenico e alluvionale).

Punteggiati: terreni argillosi o argilloso-marnosi (argille scagliose, Miocene Aquitaniano e Langhiano, Mio-Pliocene, Pliocene Piacenziano).

A righe orizzontali: terreni misti argillosi arenacei e calcarei in alternanza (Flysch, Oligocene).

In nero: ofioliti (Serpentine, diabasi, eccezionalmente gabbri e graniti).



La flora officinale del Parmense in rapporto con i lineamenti geologici del suolo

L'Appennino Parmense è costituito per la maggior parte dai terreni sedimentari che i geologi moderni hanno definito « alloctoni », ossia depositati in territori più lontani e pervenuti nella posizione attuale in seguito a scivolamenti e a sovrascorrimenti di carattere gravitativo. Tale sovrapposizione ha provocato un'anomalia di rapporti tra le varie formazioni rocciose e una conseguente irregolarità di distribuzione tra i vari terreni. Predominano le *argille scagliose*, appartenenti appunto all'alloctono e ritenute di età prevalentemente cretacea, ma assume pure un grande sviluppo un'altra formazione, superiore come posizione stratigrafica, di età eocenica, spesso indicata col nome di *flysch*.

Di sviluppo più scarso sono i terreni autoctoni, ossia formati in posto; tra questi, la formazione del *macigno*, attribuita all'Oligocene, caratteristica della zona del crinale, rocce di varie età mioceniche, e le fasce marginali appenniniche di Messiniano (Mio-pliocene), Pliocene e Quaternario antico.

Le *argille scagliose*, che senza dubbio rappresentano la formazione dominante, compaiono un po' dovunque. Hanno largo sviluppo a monte di Borgotaro e a valle di Bardi e si spingono fino alle prime colline, affacciandosi quasi alla pianura nei pressi di Fornovo e di Salsomaggiore. Solo eccezionalmente si tratta di roccia esclusivamente argillosa, e in questo caso essa assume spesso colore rossastro, verdognolo o nero, solcata talvolta da calanchi. Più spesso si tratta di una alternanza di strati argillosi con strati per lo più calcarei, con potenza predominante dei primi. Frane, scivolamenti, sconvolgimenti che si spingono fino a notevole profondità, originano una massa caotica, prevalentemente argillosa, ma ricca di frammenti più o meno grandi di roccia calcarea o arenacea. Ne consegue che il terreno agrario derivato da tali rocce, solo raramente conserva le caratteristiche di un suolo

esclusivamente argilloso, ma è per lo più emendato dalla presenza di numerosissimi inclusi calcarei ed arenacei. Le argille scagliose sono quindi fra i terreni delle montagne quelli più coltivati e spesso con buona resa. D'altro lato, però, essi rappresentano sempre un pericolo, perchè dotati di grande mobilità e quindi soggetti frequentemente a frane.

Accompagnano le argille scagliose ammassi di rocce eruttive, che a volte assumono imponenti proporzioni. L'Appennino Parmense ne è particolarmente ricco ed è frequente incontrare, tra la morfologia mollemente ondulata delle argille scagliose, rupi nerastre dalle pareti brulle e impervie. Affioramenti anche estesi di serpentine e diabasi appaiono un po' ovunque: alla Costa Bandita, alla Baracca, a Corchia, alla Nuvola (Borgotaro), a Bardi, a Rocca Varsi, al M. Penna, a Rocca Lanzone, al M. Pietranera, a Pozzolo, al M. Prinzerà, al M. Zirone, a Roccaprebalza, a Felgara ecc. La serpentina dà luogo ad un terreno con speciali caratteristiche fisiche e chimiche; la percentuale di silice e di allumina è notevolmente bassa e si ha carenza di ioni sodio, potassio e calcio, mentre la percentuale di magnesio è fortissima. Il suolo ha inoltre un colore scuro che determina un grande assorbimento di radiazioni calorifiche e presenta strutture assai diverse, dalla pietraia a grossi elementi, al pietrisco, al detrito minuto, al fine terriccio delle fessure delle rocce. In complesso le serpentine sono poco fertili, anche per la scarsità di acque, che affiorano in genere in posizione marginale alle formazioni, al contatto con altre rocce.

Le caratteristiche del terreno serpentinoso vengono alterate quando la roccia è brecciata, con inclusione anche di frammenti calcarei, o attraversata da una fitta rete di vene di calcite.

Il diabase, rappresenta anch'esso, per caratteristiche fisiche di colore, permeabilità e fessurazione un substrato non usuale, ma causa della natura feldspatica della roccia, non arriva alle prerogative dei terreni serpentinosi e si dimostra infatti meno selettivo nei riguardi della vegetazione.

Come si è detto, anche la formazione stratigraficamente superiore alle argille scagliose, il *flysch*, è molto diffusa. Essa costituisce il gruppo del Monte Dosso, l'alta valle del Ceno, l'alta valle del Taro a monte di Bedonia, la valle del Noveglia, Valmozzola, la dorsale del M. Rigollo, il Monte S. Cristina tra Rigollo e Pellegrino Parmense, il M. Caramento, pressochè l'intera valle del Torrente Parma e del Baganza, l'alta valle dell'Enza, la zona di Solignano e molti altri

lombi minori. La sua costituzione petrografica si può definire come un'alternanza di strati calcarei, arenacei e marnoso-argillosi e fa sì che la scarsa resistenza dei lombi argillosi, provochi il facile disfacimento dell'intera serie e la conseguente formazione di ammassi detritici, che assumono un aspetto simile a quello delle argille scagliose caotiche. Nel suo complesso il *flysch* si comporta come roccia semipermeabile e numerose sono le sorgenti che coronano la sua base, in corrispondenza del contatto con le argille scagliose impermeabili. La parte sfatta, invece, mal si distingue dalle argille scagliose.

La formazione del macigno compare solo nella zona del crinale, dove costituisce il M. Gattero, il M. Malmatico, il Passo della Cisa, il M. Orsaro, il M. Sillaro, il M. Malpasso. Predomina l'arenaria, che dà luogo ad un terreno sabbioso, sciolto e permeabile, ma si passa anche a marne arenacee, o calcareo-arenacee. In questi ultimi casi il terreno che ne deriva è più argilloso e impermeabile.

Si addossano al macigno nelle testate delle valli del Parma e del Cedra, potenti depositi morenici, che addolciscono i ripidi fianchi dei monti arenacei.

Della stessa età del macigno (oligocene) sono considerati alcuni lombi di roccia marnosa e arenacea, spesso in alternanza, quindi del tipo *flysch*. Lo sviluppo maggiore di questa formazione si nota nel M. Barigazzo-Costa del Lupo, tra le valli del Ceno e del Taro. Il comportamento è in tutto uguale a quello del *flysch* eocenico.

A differenza di altre provincie emiliane, il Miocene non ha grande sviluppo nella montagna parmense. Mancano quasi completamente anche le sabbie siliceo-feldspatiche dell'Elveziano basale, che rappresentano un terreno caratteristico dell'Appennino Modenese. In provincia di Parma sui calcari arenacei predominano le marne dell'Elveziano, del Langhiano e dell'Aquitano, che si stendono per una fascia della potenza di 3-5 Km. tra Fornovo e Salsomaggiore. Sono comprese in esso le cime del M. Predella, M. Argento, M. Genesisio, M. Inverno. I terreni legati alle rocce mioceniche sono per lo più adatti alla coltivazione, spesso mollemente ondulati, come nei pressi di Salsomaggiore; piuttosto raro l'aspetto rupestre, legato al carattere arenaceo della roccia, tanto comune nella vicina provincia di Reggio (M. Vallestra, Pietra di Bismantova, ecc.).

Nelle montagne parmensi vi è assenza quasi completa di gesso, che affiora solamente a est di Salsomaggiore; viene così a mancare un substrato caratteristico, sia per composizione chimica, sia per proprietà fisiche, sia per la particolare idrografia, di tipo carsico.

Le marne della stessa età, che, scarsamente potenti, affiorano quasi al piede delle colline, lungo una linea parallela al crinale appenninico, non hanno una fisionomia pedologica particolare, perchè si possono considerare con le stesse proprietà delle vicine e più sviluppate argille marnose del Piacenziano. In queste ultime, però, ha luogo un fenomeno già riscontrato nelle argille scagliose; quello di una erosione superficiale rapida e tagliente, che origina i calanchi. Rispetto alle argille scagliose, ci sarebbe da tener conto della percentuale assai maggiore nella roccia di carbonato di calcio, la carenza del quale viene però compensata nelle argille, come si è accennato, dalla presenza di frammenti calcarei abbondanti, che portano così ad analogie assai strette tra i terreni derivati dalle argille marmose piacentiane e dalle argille scagliose.

I lembi pure pliocenici, ma appartenenti all'Astiano, si differenziano nettamente per la natura sabbiosa; sono facilmente riconoscibili per il colore giallo, a differenza del Piacenziano, che è grigio-azzurro. Questi lembi astiani s'incuneano nel Quaternario antico, formato da depositi ciottolosi, terrosi, di colore rossiccio più o meno intenso per ferrettizzazione, permeabili e, per questa permeabilità, aridi. Essi costituiscono le ultime alture terrazzate che si raccordano coll'alta pianura.

Un cenno meritano i vulcanetti di fango freddo e salato, detti « salse », più abbondantemente rappresentati in altri settori dell'Appennino, ma tuttavia presenti nel parmense nelle zone di Torre, in terreni miocenici, e di Rivalta, tra argille scagliose e Miocene.

Assai vari sono gli aspetti che assume il manto vegetale per la influenza, non solo di substrati di natura diversa, ma di fattori altimetrici, climatici ecc. pure molto differenti. L'Appennino Parmigiano presenta caratteri floristici suoi particolari per la sua posizione, prospiciente la Valle Padana, ma tuttavia prossima al versante tirrenico e al mare, con ampie comunicazioni vallive e bassi valichi verso quest'ultimo. Ma tutti gli interessanti problemi collegati a questa situazione esulano dall'argomento della presente nota.

Uno sguardo generale alla vegetazione del Parmense mostra che comune è sui monti il faggio, che si incontra in consorzi puri o misti, spesso cedui, con un ricco sottobosco, fra limiti che si possono fissare press'a poco fra i 700 e i 1700 m. s.m., senza predilezioni per un tipo o l'altro di terreno. Frequente è pure il castagno, che può toccare in qualche caso i 1000 m.s.m., mentre possono pure riscontrarsi formazioni con predominanza di *Ostrya carpinifolia*, *Carpinus betulus* o

Quercus sessilis, e componenti minori come aceri, frassini ecc. E' segnalata pure la presenza di *Betula alba* (al bosco di Corniglio, anzi, si troverebbe *Betula pubescens*), di *Pinus silvestre*, *P. montana* e di *Abies alba*.

Da un esame del materiale botanico che ho potuto raccogliere in numerose escursioni e di quanto è stato segnalato dagli Autori che si sono occupati della flora parmense, si può rilevare la presenza di un cospicuo contingente di piante officinali.

Moltissime specie medicinali sono proprie alle alluvioni della pianura, specialmente nelle parti meno tormentate e floristicamente impoverite dalle coltivazioni, come margini di fossi, siepi, ruderi, gretti, incolti in genere. Fra queste ricordiamo, oltre a *Salix alba*, *S. purpurea*, *Tamarix gallica*, specie erbacee quali: *Thalictrum flavum*, *T. angustifolium*, *Solanum Dulcamara*, *Plantago lanceolata*, *Arum maculatum*, *Colchicum autumnale*, *Scilla autumnalis*, *Iris Pseudo-acorus*, *Humulus lupulus*, *Parietaria officinalis*, *Aristolochia Clematitis*, *A. rotunda*, *Polygonum Dumetorum*, *Rumex Acetosella*, *Chenopodium vulvaria*, *C. hybridum*, *Amaranthus graecizans*, *Stellaria media*, *Agrostemma Githago*, *Saponaria officinalis*, *Hypericum perforatum*, *Viola canina*, *Alliaria officinalis*, *Nasturium officinale*, *Cardamine pratensis*, *Brassica nigra*, *Fumaria officinalis*, *Ranunculus sceleratus*, *Nigella arvensis*, *Rosa canina*, *Ononis spinosa*, *Melilotus officinalis*, *Chaerophyllum temulum*, *Althaea officinalis*, *Euphorbia Peplus*, *Symphitum officinale*, *Linaria vulgaris*, *Melampyrum arvense*, *Ecballium Elaterium*, *Campanula Rapunculus*, *Eupatorium cannabinum*.

Sulle prime colline argillose e marnose si notano, oltre a specie arboree ed arbustacee come *Carpinus*, *Pinus silvestre*, *Cytisus laburnum*, piante erbacee, fra le quali alcune si spingono poi a quote molto alte: *Asarum europaeum*, *Viscum album*, *Loranthus europaeus*, *Herniaria glabra*, *Hypericum androsaemum*, *Papaver hybridum*, *Clematis Flammula*, *Tamus communis*, *Anemone Hepatica*, *Polypodium vulgare*, *Iris germanica*, *I. pallida*, *Lolium temulentum*, *Satureia Calamintha*, *Ulex europaeum*, *Chlora perfoliata*, *Inula Helenium*, *Anthoxanthum odoratum*, *Allium ursinum* ecc.

I terreni prevalentemente argillosi, a pendii dolci e facilmente lavorabili, sono assoggettati a coltivazione nelle zone montane, come si è già accennato, e vengono così a diminuire di interesse per quel che riguarda la flora spontanea. Solo le zone a calanchi, soggette ad una continua e forte erosione, conservano una vegetazione sparsa e rada, limitata ad un numero esiguo di specie, fra le quali non molte

hanno interesse erboristico: *Melilotus officinalis*, *Lotus corniculatus*, *Cephalaria transilvanica*, *Artemisia camphorata*, *Centaurea amara*, e poche altre.

I terreni delle zone montuose, arenacci o calcarei, non presentano diversità notevoli rispetto alla vegetazione. Si può affermare che, sui vari substrati, assai simili per costituzione sono i boschi, spesso cedui, che colonizzano le parti più ricche di detriti e di terreno, sia che si tratti di carpineti, che di ostrieto o di faggeta, o di altre formazioni boschive. Anche le associazioni rupicole, che vivono nelle parti più rocciose e aride e che colonizzano a frange gli interstrati meno compatti, non assumono fisionomie particolari.

Fra i rilievi costituiti da un'alternanza di calcari a fucoidi, marne e arenarie, non si può non ricordare il classico « monte dei semplici » del Parmense, il Monte Cajo, per il quale furono segnalate da tempi remoti piante officinali. Fra queste, per citarne qualcuna: *Ranunculus aconitifolius*, *Rhamnus alpina*, *Valeriana montana*, *Valeriana Tripteris*, *Daphne Mezereum*, *Daphne Laureola*, *Polygonatum verticillatum*, *Veratrum album*, *Colchicum alpinum*, *Genista tinctoria*, *Vaccinium Myrtillus*, *Rhinanthus Alectorolophus*, *Asperula odorata*, *Antennaria dioica*, *Solidago Virga-aurea*, ecc.

Su terreno a flysch, ricco quindi di calcare, sono le stazioni a *Taxus baccata* dell'alta val di Cedra (m. 900-1000), dove questa pianta vegeta a forma più che altro di arbusto, mista a faggio.

Sulla serpentina, in parte nuda ed arida, in qualche tratto più ricco di detrito, boschita con una boscaglia bassa a *Quercus sessilis*, *Carpinus betulus*, *Fraxinus excelsior*, mi sono note piante officinali comuni ad altri substrati quali: *Spiraea filipendula*, *Spiraea ulmaria*, *Polygonum Bistorta*, *Hypericum Richeri*, *Hypericum perforatum*, *Ranunculus aconitifolius*, *Aconitum Lycoctonum*, *Epilobium angustifolium*, *Asperula odorata*, *Asperula cynanchica*, *Herniaria glabra*, *Erythraea Centaurium*, *Digitalis lutea*, *Euphrasia officinalis*, *Thymus Serpyllum*, *Melittis Melissophyllum*, *Galeopsis Ladanum*, *Arnica montana*, *Achillea Millefolium*, *Viola canina*, *Cytisus Laburnum*, *Anthyllis Vulneraria*, *Dictamnus albus*, *Veronica Chamaedrys*, *Ceterach officinarum*, *Trifolium nivale*, *Cornus mas*, *Chrysanthemum vulgare*, *Rumex Acetosa*, *Poterium officinale*, *Echium vulgare*, *Artemisia camphorata*, *Lotus corniculatus*, *Campanula Rapunculus*, *Helichrysum italicum*, *Stachys silvatica*, *Helleborus viridis*.

Legata, così almeno pare, al terreno serpentinoso nel Parmense, mentre vive in altri paesi su terreno calcareo, è *Coriaria myrtifolia*,

pianta ricca di sostanze resinose e tanniche, da prendere veramente in considerazione più per le sue proprietà concianti (è nota sotto il nome di *sommacco francese*) che per quelle medicamentose, limitate ad una azione astringente intestinale, azione che si può ottenere anche con droghe meno tossiche. Questa specie riveste maggior interesse dal punto di vista fitogeografico che da quello officinale, in quanto essa si trova nel Parmense in stazioni intorno al torrente Manubiola, del tutto isolate e separate da quelle della Liguria occidentale; fuori d'Italia essa vegeta in molti luoghi della regione mediterranea occidentale.

Per quel che riguarda le salse appenniniche, occorre ricordare che si ha in esse un particolare ambiente, con un terreno molto salato, fisiologicamente arido, che non permette a molte specie di adattarsi a vivere su di esso. Ricordiamo *Phragmites communis*, che vive negli impaludamenti salati, specialmente della salsa di Torre, *Melilotus officinalis*, *Artemisia camphorata*, *Thymus Serpyllum*, *Chlora perfoliata*, ecc. Si è potuto riconoscere che la misera flora di questi terreni non differisce molto da quella dei calanchi argillosi.

Tralasciando qualunque considerazione sul tenore in principi at-intorno al quale sarebbe interessante indagare, specialmente per la serpentina, da quanto sopra esposto vien fatto di concludere che il substrato non ha una diretta importanza per quel che riguarda l'abbondanza di piante officinali. Notevole è invece l'influenza indiretta, poichè i fattori che si dimostrano negativi per la coltivazione, sono invece favorevoli alla flora spontanea, e di conseguenza alla specie medicinale che ne fanno parte.

Utile all'incremento erboristico sarebbe un'indagine volta a stabilire quali terreni, inutilizzati per le colture, potrebbero venire sfruttati per la coltivazione di specie officinali spontanee o introdotte; fra questi sono da prendere in considerazione i calanchi argillosi e i detriti e gli sfaticci delle arenarie, dei calcari e della stessa serpentina.

5 novembre 1956

Comunicata nella seduta del 12 dicembre 1956.

BIBLIOGRAFIA

- BERTOLANI MARCHETTI D. - *Il popolamento vegetale nelle stazioni salse della Valle Padana*. « Webbia », 9, Firenze, 1953.
- BOLZON P. - *Flora delle provincie di Parma e del confinante Appennino Tosco-ligure-piacentino*. Savona, 1920.
- LANZONI F. - *Una nuova stazione del Tasso sull'Appennino. (Alta valle del Cedra, nel Parmense)*, « La Giovane Montagna », Parma, 1937.
- Id. - *La Flora del Monte Penna*. « Id. », Parma, 1937.
- Id. - *La Coriaria Myrtifolia L. nel Parmense. Notizie cronologiche e topografiche*. « Arch. Botanico », 35, Forlì, 1939.
- Id. - *Il monte parmigiano dei semplici. (M. Caio)*. « La Giovane Montagna », Parma, 1940.
- Id. - *Flora del M. Pelpi*. « Id. », Parma, 1942.
- MERLA G. - *Geologia dell'Appennino settentrionale*. « Boll. Soc. Geol. Ital. », 70, 1951.
- NEGRI G. - *Erbario figurato*. Milano, 1943.
- SACCO F. - *L'Appennino dell'Emilia*. « Boll. Soc. Geol. Ital. », 11, 1892.
- Carta geologica d'Italia al 100.000, F. 72 (Fiorenzuola d'Arda). Rilevamento Sacco 1890-91, riveduto dallo stesso nel 1922-23.
- Id., F. 73 (Parma). Rilevamento Sacco 1892-95, riveduto dallo stesso con gli studi di Anelli nel 1922, 1923, 1930.
- Id., F. 84 (Pontremoli). Rilevamento Sacco 1890-91, riveduto dallo stesso nel 1930-31.
- Id., F. 85 (Castelnovo ne' Monti). Rilevamento Sacco 1891-92, riveduto dallo stesso con gli studi di Anelli nel 1922-23 e 1931.

Sui pigmenti dello *Spartium junceum*^(*)

Lo *Spartium junceum*, la comune ginestra che ricopre i luoghi aridi e petrosi delle nostre colline con cespugli alti in media m. 1,5, è noto soprattutto per la tenacia delle sue fibre, che vengono usate da sole od in unione a cotone, lino e canapa. Da tempo antichissimo i ramoscelli di questa pianta sono stati usati, come i giunchi, per fare legature nei lavori dei campi.

Molti sono gli studi compiuti sui diversi costituenti chimici delle varie parti della pianta di *Spartium*: sono stati così studiati alcuni componenti dell'olio essenziale, usato soprattutto in Francia nell'industria dei profumi (1) e si sono determinate le costanti dell'olio che si ottiene per estrazione con etere dei semi maturi della ginestra (2). Anche gli alcaloidi della pianta hanno formato oggetto di ricerca: a questo proposito è da notare che, mentre secondo Sanna e Chessa (3) i fiori di *Spartium junceum* avrebbero un contenuto apprezzabile di sparteina, i recenti lavori di Ribas (4) e di Paris (5) portano alla conclusione che questa pianta è priva di sparteina, pur contenendo invece citisina, metilcitisina e anagirina.

Non risulta invece che abbiano finora formato oggetto di ricerca i pigmenti dei fiori di *Spartium*, se si eccettua una nota di Van Wisselingh (6) secondo il quale sarebbero presenti carotenoidi non individuati.

(*) Comunicazione tenuta nella seduta del 12-12-1956.

(1) S. SEBETAY e G. IGOLEN, *Ann. Chim. Anal.*, 27, 224, 1946.

(2) M. RAFFO, *Ann. Chim. Appl.*, 7, 157, 1918.

(3) A. SANNA e G. CHessa, *Ann. Chim., Appl.*, 17, 283, 1927.

(4) I. RIBAS e M. C. SEGAÑE, *Anales edafol. y fisiol. vegetal.*, 12, 695, 1953;

M. C. SEGAÑE e I. RIBAS, *Anales real soc. espan. fis. y quim.*, 47 B, 625, 1951.

(5) R. PARIS e G. FAUGERAS, *Ann. Pharm. Franc.*, 13, 359, 1955.

(6) V. VAN WISSELINGH, *Flora*, 107, 371, 1914.

Abbiamo iniziato lo studio con l'esame degli estratti benzenici dei petali essiccati, riscontrando la presenza di una non grande quantità di pigmenti polienici fra cui prevalgono i carotenoidi ipofasici. Assieme ad α -carotene, minor quantità di β -carotene e tracce di monoepossido di α -carotene, abbiamo riscontrato la presenza di xantofilla e del suo epossido nonchè la presenza dei due ossidi furanoidi che da questo derivano e cioè flavoxantina e crisantemaxantina. Data la estrema sensibilità agli acidi, anche in tracce, dell'eossido di xantofilla con formazione di questi ossidi furanoidi, non è possibile dire se questi ultimi fossero effettivamente presenti nei petali, oppure se si siano formati durante le operazioni di estrazione ed isolamento, nonostante le precauzioni prese.

Oltre ai carotenoidi, cui è dovuto solo in parte il bel colore giallo dorato della corolla, sono presenti anche pigmenti flavonici che si possono estrarre con alcoole metilico dai petali precedentemente esauriti con benzene.

Gli estratti metilalcolici, concentrati, si frazionano con acetati neutro e basico di piombo. Finora si sono presi in considerazione solo i sali di piombo ottenuti con acetato neutro, dai quali siamo riusciti ad isolare, con l'impiego della cromatografia su colonna di cellulosa, un flavonolglucoside che per idrolisi dà glucosio, caratterizzato per mezzo della cromatografia su carta e dell'osazone, ed un aglicone in aghetti gialli che a 297° imbruniscono e a 305° fondono.

L'aglicone si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione giallo citrina fluorescente; in acido nitrico fumante lentamente con colorazione giallo arancio; in soda caustica al 10% si scioglie colorandosi in giallo intenso. L'aggiunta di ammoniaca al 5% alla soluzione alcolica della sostanza dà luogo ad una colorazione gialla che passa al verde e di nuovo al giallo per diventare solo dopo parecchie ore giallo bruno. La reazione con Mg e acido cloridrico concentrato in soluzione alcolica è positiva con formazione di una intensa colorazione rosso viola e così pure sono nettamente positive la reazione di Wilson (7) e quella di Hörhammer (8).

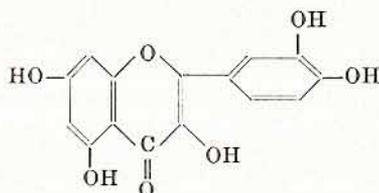
L'aglicone dà un acetilderivato che si presenta in aghi incolori che fondono a 195-196° ed un metilderivato pure in aghi incolori a p. f. 150-151°.

In base a questi dati si è identificato l'aglicone con la quercetina

(7) C. W. WILSON, J. Am. Chem. Soc., 61, 2303, 1939.

(8) L. HÖRHAMMER e K. H. MÜLLER, Arch. Pharm., 287, 310, 1954.

(3, 5, 7, 3', 4' pentaossiflavone):



Una ulteriore conferma dell'identità di questa sostanza si ha dai valori di R_f (vedi tab. 1) nella cromatografia su carta Whatman n. 1 in coppia ed in miscela con quercetina campione.

TABELLA 1

Sostanza	R _f (punta) in	
	n-but./ac. acetico/ acqua (4:1:5)	etilacetato saturo d'acqua
Aglicone da <i>Spartium junceum</i>	0,74	0,93
Aglicone da <i>Spartium junceum</i> + quercetina	0,74	0,93
Quercetina	0,74	0,93

La macchia cromatografica, gialla alla luce ordinaria e gialla verde alla luce di Wood, dà con cloruro di alluminio all'1% in alcoole una colorazione gialla citrina al visibile e gialla verde intensamente fuoresente alla luce di Wood; con acetato basico di piombo all'1% e con vapori di ammoniaca dà colorazione rispettivamente bruna e gialla più intensa alla luce normale ed alla luce di Wood una macchia di colore arancio scuro e giallo verde fuoresente.

Anche gli spettri di assorbimento nell'U.V. in soluzione alcolica dell'aglicone e del suo acetilderivato coincidono con quelli della quercetina e del suo pentacetilderivato. [aglicone λ max 375 m μ ($\log \varepsilon = 4,31$), 256 m μ ($\log \varepsilon = 4,30$); acetilderivato λ max 299 m μ ($\log \varepsilon = 4,26$), 251 m μ ($\log \varepsilon = 4,31$)].

E' in corso l'identificazione della posizione di attacco del residuo glucosidico al flavonolo e la determinazione del rapporto stechiometrico aglicone-zucchero nel glucoside isolato.

PARTE SPERIMENTALE

I soli petali di circa Kg 10 di fiori, raccolti ai primi di giugno del 1955 alle pendici del nostro Appennino, fra Sassuolo e Serramazzoni, furono essiccati nel vuoto su potassa caustica, al riparo dalla luce e conservati per la successiva lavorazione.

ISOLAMENTO ED IDENTIFICAZIONE DEI CAROTENOIDI

I petali secchi (g. 600) sono estratti per quattro volte con circa l. 5 per volta di benzolo distillato su sodio, su b. m. bollente per tre-quattro ore in corrente di azoto ed in presenza di una traccia di carbonato di calcio per neutralizzare le eventuali acidità presenti.

Gli estratti benzenici vengono concentrati nel vuoto, in corrente di gas inerte, fino a piccolo volume. La soluzione benzenica viene addizionata di un volume doppio di potassa metilalcolica al 5% e saponificata per riscaldamento a ricadere su b. m. a 60° per un'ora in corrente di azoto. Si lascia raffreddare, si diluisce con acqua e si aggiunge etere etilico esente da perossidi in cui passano i pigmenti carotenoidi. L'etere si lava con acqua fino ad assenza di alcalinità, si secca su solfato sodico per un'ora, si evapora nel vuoto in corrente di azoto ed i pigmenti si dividono in epifasici ed ipofasici ripartendoli fra etere di petrolio e metanolo al 90%.

L'ipofase si addiziona di etere esente da perossidi in cui, diluendo con acqua, passano i pigmenti; l'etere, lavato con acqua e seccato su solfato sodico, si evapora nel vuoto in ambiente di gas inerte.

L'epifase, lavata con acqua e seccata, si evapora pure nel vuoto in corrente di azoto.

a) *Ipofase*. I pigmenti ipofasici si presentano sotto forma di una massa rossa dall'aspetto ceroso, dato dalle molte impurezze incolori che li accompagnano.

Dopo opportuna purificazione con acetone, etere di petrolio e ligroina i pigmenti, sciolti nella minima quantità di benzolo anidro, vengono cromatografati su colonna di carbonato di zinco (cm. 2,5x20) precedentemente imbevuta di benzolo in cui si era fatta gorgogliare ammoniacca anidra per neutralizzare le eventuali tracce di acidità presenti.

Dopo prolungato sviluppo con benzolo, si distinguono (dall'alto al basso) le seguenti zone:

- 1) 0,5 cm giallo, massimi di assorbimento (in CS_2) 479, 451 m μ .
- 2) 0,3 cm giallo, massimi di assorbimento (in CS_2) 478, 451 m μ .
- 3) 0,4 cm giallo intenso, massimi di assorbimento (in CS_2) 500, 472 m μ .
- 4) 0,5 cm rosso arancio, massimi di assorbimento (in CS_2) 508, 476 m μ .

Le singole zone vengono, dopo separazione meccanica, eluite con etere etilico al 5% in metanolo e, dopo evaporazione del solvente, ricromatografate per purificarle dalle tracce dei pigmenti delle zone vicine.

Il pigmento della zona 4 non si isomerizza con cloroformio acido e non dà la reazione degli epossidi. Ha massimi di assorbimento in cloroformio 487, 457 m μ ; in metanolo 474, 445 m μ . Si colora con acido tricloroacetico in bleu; si scioglie in acido solforico concentrato dando una fugace colorazione verde che passa al bleu. In base agli spettri, al comportamento cromatografico e alle reazioni cromatiche, si è identificato il pigmento come xantofilla.

Il pigmento della zona 3 si isomerizza per trattamento con cloroformio acido, in un altro con massimi di assorbimento in solfuro di carbonio a 478 e 450 m μ . Sia il pigmento (in soluzione eterea) che il suo prodotto di isomerizzazione, dibattuti con acido cloridrico al 30%, impartiscono all'acido, nel giro di qualche secondo, una colorazione azzurra stabile per molte ore. Dalle caratteristiche spettrali (massimi di assorbimento in benzolo 481 e 453 m μ ; in etanolo 473 e 446 m μ), dal comportamento con cloroformio acido e con acido cloridrico concentrato, si è identificato il pigmento come epossido di xantofilla che si isomerizza ad opera degli acidi in una miscela di flavoxantina e crisantemaxantina, sostanze che hanno gli stessi massimi di assorbimento e differiscono fra loro solamente per il comportamento verso l'acido cloridrico concentrato: infatti la reazione cromatica si ha solo con la flavoxantina.

I pigmenti delle zone 2 e 1, sono costituiti rispettivamente da crisantemaxantina e flavoxantina. Come già sopra accennato, queste due sostanze presentano le medesime caratteristiche spettrali (massimi di assorbimento in CS_2 478 e 450 m μ ; in cloroformio 456 e 430 m μ ; in etanolo 448 e 423 m μ) e si possono differenziare solamente in base al diverso comportamento delle loro soluzioni eternee con acido cloridrico concentrato e dalle rispettive posizioni nel cromatogramma.

b) *Epifase*. I pigmenti epifasici sono presenti in piccola quantità e sono accompagnati da molte impurezze incolori oleose che solo in parte si sono potute allontanare bollendo con metanolo.

Dopo la purificazione, l'epifase è stata cromatografata su idrossido di calcio, sviluppando con etere di petrolio. Nella colonna (cm $2,5 \times 25$) si distinguono (dall'alto al basso) le seguenti zone:

- 1) 0,3 cm giallo, massimi di assorbimento (in CS_2) 503, 472 m μ .
- 2) 0,2 cm arancio, massimi di assorbimento (in CS_2) 519, 483 m μ .
- 3) 0,3 cm giallo, massimi di assorbimento (in CS_2) 509, 477 m μ .

Le singole zone, dopo separazione meccanica, vengono eluite con etere etilico esente da perossidi al 5% in metanolo.

Il pigmento della zona 3 (massimi di assorbimento in esano normale 475, 445, 423 m μ) presenta i caratteri dell' α -carotene; quello della zona 2 (massimi di assorbimento in n-esano 476, 449, 427 m μ) quelli del β -carotene. Le impurezze oleose presenti e la scarsa quantità dei pigmenti non ne hanno permesso la cristallizzazione; l'identificazione sicura è stata però ugualmente possibile in base agli spettri e alla posizione nel cromatogramma.

Il pigmento della zona 1 si isomerizza con cloroformio acido in un pigmento con massimi di assorbimento in CS_2 479, 450 m μ ; sia il pigmento che il suo prodotto di isomerizzazione, dibattuti in soluzione eterica con acido cloridrico concentrato, colorano in azzurro pallido lo strato acido. La ricromatografia su idrossido di calcio non ha permesso, neppure dopo prolungato sviluppo, la separazione di due zone distinte. La reazione con acido cloridrico concentrato, la isomerizzazione con cloroformio acido, gli spettri e la posizione nel cromatogramma al di sopra del β -carotene inducono a ritenere che il pigmento sia il monoeossido di α -carotene, isomerizzabile, per azione degli acidi minerali, in flavocromo.

ISOLAMENTO ED IDENTIFICAZIONE DELLE SOSTANZE FLAVONICHE

I petali di *Spartium junceum*, privati delle ultime tracce di benzolo per mezzo di una corrente di azoto riscaldato a 40° , si estraggono con 10 litri di alcole metilico su b. m. a ricadere, ripetendo l'operazione per quattro volte, cioè fino a quando la cromatografia su carta e la reazione di Shinoda negativa rivelano l'assenza di prodotti flavonici.

Dopo filtrazione i liquidi metilalcolici vengono riuniti e concentrati nel vuoto alla temperatura di 40° a circa tre litri.

Dopo riposo in ghiacciaia per una settimana, si separa un prodotto bruno chiaro che all'aria inscurisce diventando peccioso e che viene eliminato per filtrazione, essendo negative le reazioni per i prodotti flavonici.

Il filtrato viene concentrato a sciropo nel vuoto a 40° fino ad un volume di 700 cm³ e sciolto poi in 2000 cm³ di acqua tiepida. Il liquido idroalcolico così ottenuto, estratto ripetutamente a caldo con cloroformio finchè il cloroformio stesso appare incolore e non lascia residuo all'evaporazione, viene sottoposto alla precipitazione frazionata con acetati neutro (I) e basico (II) di piombo. I precipitati sono lavati, spiombati e le soluzioni idroalcoliche risultanti neutralizzate secondo le tecniche già da noi descritte (9, 10).

La soluzione idroalcolica finale ottenuta da (I) viene concentrata a sciropo molto denso, addizionata di n-butanolo e cromatografata su colonna di polvere di cellulosa Whatman (standard grade) di cm 4,5 × 60, equilibrata con n-butanolo saturo d'acqua. Sviluppando con n-butanolo saturo d'acqua si raccolgono, servendosi di un collettore di frazioni, numerose frazioni che, in base ai risultati ottenuti mediante successive cromatografie su carta, si riuniscono così:

1) frazione	1-16	sostanza	A
2) »	17-25	»	A, B
3) »	26-47	»	B
4) »	48-73	»	C
5) »	74-110	»	C, tracce di D

Sostanza	R _f in n-butanolo/ac. acetico/H ₂ O (4:1:5)
A	0,68
B	0,46
C	0,35

La frazione 1-16, contenente la sostanza A, viene concentrata a sciropo e addizionata di alcoole metilico e poi di acqua fino ad intorbido a caldo. In ghiacciaia si separa una sostanza X che non dà le reazioni dei flavoni e che viene filtrata e per ora accantonata.

Le acque madri si rimettono in ghiacciaia e dopo alcuni giorni

(9) A. SPADA e R. CAMERONI, Gazz. Chim. Ital., 85, 1046, 1955.

(10) A. SPADA e R. CAMERONI, Gazz. Chim. Ital., 86, 971, 1956.

separano la sostanza A gialla citrina microcristallina che viene riscristallizzata da alcoole metilico-acqua.

Aglicone del glucoside A. 40 mg di sostanza A vengono sospesi in acqua e addizionati di cm^3 10 di acido solforico al 2%. Si riscalda a ricadere su b. m. per due ore e, dopo raffreddamento, si mette in ghiacciaia per una notte. Gli aghi gialli formati vengono filtrati, lavati e cristallizzati da alcoole etilico acquoso ottenendo un prodotto che a 297° imbrunisce e a 305° fonde. La fusione in miscela con quercetina campione non porta a nessun abbassamento. All'analisi ha dato:

trov. %: C 59,40; H 3,63
 per $\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_7$ calc. : C 59,60; H 3,33

Acetilazione dell'aglicone del glucoside A. 10 mg di aglicone si trattano con cm^3 3 di anidride acetica e alcune gocce di piridina. Si lascia a 30° per 24 ore e si versa poi in acqua e ghiaccio. Si filtra e si cristallizza per due volte da etanolo-acqua: aghi bianchi a p. f. 195° - 196° . Il p. f. in miscela con pentacetilquercetina non dà alcun abbassamento.

Metilazione dell'aglicone del glucoside A. 15 mg di aglicone vengono sciolti in cm^3 30 di acetone anidro, e addizionati di g 0,5 di carbonato di potassio anidro e cm^3 0,5 di solfato dimetilico. Si fa bollire a ricadere per tre ore, si decanta, si evapora il solvente e si cristallizza ripetutamente da alcoole metilico. Aghetti incolori, p. f. 150 - 51° che, in miscela con pentametilquercetina, non danno alcun abbassamento.

Zucchero della sostanza A. Il liquido acido di idrolisi, dal quale sono state allontanate con estrazioni eterree le ultime tracce di aglicone, viene neutralizzato con acqua di barite. La soluzione risultante è concentrata nel vuoto al volume di 1 cm^3 ed una piccolissima parte viene cromatografata su carta Whatman n. 1 (rivelatore ftalato di anilina).

	fenolo/acqua (11)	n-but/ac acetico/acqua (4:1:5) (11)
Zucchero della sostanza A	0,39	0,18
Glucosio	0,39	0,18

La soluzione zuccherina rimanente viene trattata con g 1 di una soluzione di cloridrato di fenilidrazina ed acetato sodico (g 10 di cloridrato di fenilidrazina e g 15 di acetato di sodio si sciolgono in cm³ 100 di acqua e si filtra) su b. m. a ricadere per un'ora in microbevuta (pH della soluzione=5,0).

L'osazone, precipitato cristallino giallo, viene filtrato e cristallizzato da etanolo-acqua (3:1). Dopo riposo in ghiacciaia si filtra e si ricristallizza.

glucosazone campione

p. f. 205°-206°

osazone dello zucchero del glucoside A

p. f. 204°-205°

RIASSUNTO

Dai petali di *Spartium junceum* sono stati isolati ed individuati: α -carotene, β -carotene, xantofilla ed epossido di xantofilla. E' stata inoltre riscontrata la presenza di piccole quantità di monoepossido di α -carotene, flavoxantina e crisantemaxantina.

Fra i composti flavonici estratti è stato isolato un glucoside che per idrolisi dà querecina e glucosio.

Sono inoltre in corso ulteriori ricerche per identificare la posizione di attacco del residuo zuccherino nel glucoside sopraccitato e per caratterizzare gli altri composti flavonici.

Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Modena - 9 marzo 1957.

GIOVANNI DIECI

Foraminiferi del Tortoniano dell'Appennino modenese

(Nota preliminare)

Nella presente nota sono riassunti brevemente i primi risultati di uno studio, iniziato per suggerimento e con la guida della Signora E. MONTANARO GALLITELLI, sulle microfacies del Miocene modenese-reggiano.

Tale studio è in accordo con corrispondenti ricerche in corso in altri laboratori italiani.

Primo mio compito è stato l'esame dei foraminiferi del Tortoniano e del Miocene superiore. Si è così preso in esame il classico bacino di Montegibbio e quello, scoperto solo pochi anni fa, pure tortoniano, posto tra Castelvetro di Modena e Vignola, nonché il giacimento del Miocene superiore di S. Valentino di Reggio Emilia, noto da oltre un secolo per la presenza di molluschi salmastri e d'acqua dolce.

Lo scopo era quello di riconoscere eventuali documenti di differenziazioni cronologiche o paleoecologiche fra le faune in esame e fra queste e le altre note del Tortoniano e del Miocene superiore mediterraneo.

Allo stato attuale della ricerca mi limito a dar notizia dei risultati ottenuti circa i due affioramenti tortoniani, dedicando solo un cenno preliminare a quanto osservato per S. Valentino.

I. Montegibbio

La collina di Montegibbio, a sud di Sassuolo, fa parte di uno dei complessi stratigrafici più tormentati dell'Appennino emiliano, ed è ben nota una innumerevole serie di studi macropaleontologici e geologici, iniziati dal DODERLEIN (1862) un secolo fa, e inquadrati, particolarmente per ciò che riguarda la tettonica, da Anelli nel 1933.

Il Tortoniano affiora in più di un punto. Ma è di particolare significato il giacimento cosiddetto di Casa del Chierico, o meglio di Rio delle Bagole, poichè è proprio di là che proviene la nota fauna, che ben può competere con quella di Tortona per ricchezza e variabilità di forme, specialmente tra i molluschi.

Per i continui smottamenti del terreno e per le annose raccolte fattevi da generazioni di paleontologi, il giacimento, di modesta estensione, è ora straordinariamente impoverito. E' tuttavia sempre ben riconoscibile stratigraficamente per la presenza di forme del Tortoniano quali *Ancillaria glandiformis* dominante, e le specie di Pleurotomidi tipiche di questo livello.

E' da questo affioramento che ho raccolto, in varie escursioni, i campioni per lo studio dei foraminiferi.

In questo breve riassunto, mi limito a ricordare che di essi si possedeva fino ad ora soltanto un catalogo del DODERLEIN con una lista di 28 specie elencate come *nomina nuda*, e un altro elenco di una quarantina di forme, da parte di COPPI (1881). Quattro forme soltanto furono nel 1888 descritte e figurate da MALAGOLI (1888).

Il campione esaminato statisticamente è costituito da una marna argillosa grigio-azzurrastra. La separazione dei microfossili è stata fatta secondo il metodo standard in uso nell'Istituto, utilizzando gr. 200 del materiale portati a peso costante a 100°. Il residuo di lavaggio si è ottenuto con setacci a 2400 e 20700 maglie per cm². I foraminiferi del residuo grosso sono stati completamente isolati e studiati anche quantitativamente.

Il lavato più fine è stato frazionato, fino a 1/60 del residuo, per l'esame statistico.

Nel residuo, oltre ai foraminiferi, sono presenti radioli di echinidi, gusci di gasteropodi, di lamellibranchi, ostracodi, otoliti di pesci.

I foraminiferi risultano rappresentati dalle seguenti specie:

<i>Spiroplectammina carinata</i> (d'Orbigny)	<i>Sigmoilina tenuis</i> (Czjzek)
<i>Textularia abbreviata</i> d'Orbigny	<i>Triloculina tricostata</i> d'Orbigny
<i>Textularia deperdita</i> d'Orbigny	<i>Pyrgo depressa</i> (d'Orbigny)
<i>Textularia mayeriana</i> d'Orbigny	<i>Pyrgo cf. intermedia</i> (Fornasini)
<i>Bigenerina agglutinans</i> d'Orbigny	<i>Cornuspira carinata</i> (Costa)
<i>Bigenerina nodosaria</i> d'Orbigny	<i>Robulus ariminensis</i> (d'Orbigny)
<i>Vulvulina pennatula</i> (Batsch)	<i>Robulus calcar</i> (Linneo)
<i>Karrerella bradyi</i> (Cushman)	<i>Robulus convergens</i> Bornemann
<i>Martinottiella communis</i> (d'Orbigny)	<i>Robulus crassus</i> (d'Orbigny)
<i>Sigmoilina celata</i> (Costa)	<i>Robulus cultratus</i> Montfort

- Robulus echinatus* (d'Orbigny)
Robulus inornatus (d'Orbigny)
Robulus rotulatus (Lamareck)
Robulus similis (d'Orbigny)
Robulus sp.
Cribrorobulina clericii (Fornasini)
Lenticulina gibba (d'Orbigny)
Planularia auris (Defrance)
Planularia cassis (Fichtel e Moll)
Marginulina costata (Batsch)
Marginulina cristellarioides Czjzek
Marginulina hirsuta d'Orbigny
Dentalina elegans d'Orbigny
Dentalina mucronata Neugeboren
Dentalina pauperata d'Orbigny
Nodosaria gemina Silvestri
Nodosaria ovicula d'Orbigny
Nodosaria pentecostata Costa
Nodosaria radricula (Linneo) var. *glanduliniiformis* Dervieux
Nodosaria raphanistrum (Linneo)
Nodosaria raphanus (Linneo)
Nodosaria scabra De Amicis
Nodosaria vertebralis (Batsch)
Rectoglandulina apiculata (Costa)
Saracenaria arcuata (d'Orbigny)
Lingulina costata d'Orbigny var. *mutinensis* Doderlein
Vaginulina inversa (Costa) var. *carinata* (Silvestri)
Vaginulina legumen (Linneo) var. *elegans* d'Orbigny
Vaginulina legumen (Linneo) var. *margaritifera* Batsch
Lagena clavata d'Orbigny
Lagena hispida Reuss
Lagena semistriata (Williamson)
Lagena sulcata (Walker e Jacob)
Lagena sulcata (Walker e Jacob) var. *apiculata* Cushman
Lagenonodosaria simplex (Silvestri)
Globulina gibba d'Orbigny
Glandulina laevigata (d'Orbigny)
Nonion boueanum (d'Orbigny)
Nonion commune (d'Orbigny)
Nonion depressulum (Walker e Jacob)
Nonion pompilioides (Fichtel e Moll)
Elphidium advenum (Cushman)
Elphidium crispum (Linneo)
Elphidium fichtelianum (d'Orbigny)
Elphidium macellum (Fichtel e Moll)
Elphidium ortenburgense (Egger)
Elphidium sp.
Bolivinooides miocenicus Gianotti
Plectofrondicularia inaequalis (Costa)
Plectofrondicularia interrupta ((Karrer)
Plectofrondicularia semicosta (Karrer)
Bulimina buchiana d'Orbigny
Bulimina buchiana d'Orbigny var. *calabra* Seguenza
Bulimina echinata d'Orbigny
Bulimina elongata d'Orbigny var. *lappa* Cushman e Parker
Bulimina elongata d'Orbigny var. *subulata* Cushman e Parker
Bulimina inflata Seguenza
Bulimina ovata d'Orbigny
Entosolenia globosa (Montagu)
Entosolenia orbignyana (Seguenza)
Virgulina schreibersiana Czjzek
Bolivina alata (Seguenza)
Bolivina antiqua d'Orbigny
Bolivina dilatata Reuss
Bolivina fastigia Cushman var. *dertonnensis* Gianotti
Bolivina italica Cushman
Bolivina pseudoplicata Heron-Allen ed Earland
Bolivina sp.
Reussina spinulosa (Reuss) var. *laevigata* Cushman
Uvigerina auberiana d'Orbigny
Uvigerina proboscidea Schwager
Uvigerina pygmaea d'Orbigny
Uvigerina rutila Cushman e Todd
Uvigerina tenuistriata Reuss var. *gaudryinoides* Lipparini
Uvigerina tenuistriata Reuss var. *siphogenerinoides* Lipparini
Hopkinsina bononiensis (Fornasini)
Siphonodosaria adolphina (d'Orbigny)
Siphonodosaria adolphina (d'Orbigny) var. *laevigata* (Silvestri)
Siphonodosaria advena (Cushman)
Siphonodosaria fistuca (Schwager)
Angulogerina angulosa (Williamson)

<i>Nodosarella verneuili</i> (d'Orbigny)	<i>Globigerina apertura</i> Cushman
<i>Discorbis globularis</i> (d'Orbigny)	<i>Globigerina bulloides</i> d'Orbigny
<i>Discorbis orbicularis</i> (Terquem)	<i>Globigerina bulloides</i> d'Orbigny var. <i>cryptomphala</i> Glaessner
<i>Valculineria bradyana</i> (Fornasini)	<i>Globigerina dubia</i> Egger
<i>Gyroidina neosoldanii</i> Brotzen	<i>Globigerina dutertrei</i> d'Orbigny
<i>Gyroidina soldanii</i> d'Orbigny	<i>Globigerina inflata</i> d'Orbigny
<i>Gyroidina soldanii</i> d'Orbigny var. <i>altiformis</i> R. E. e K. C. Stewart	<i>Globigerina quadrilatera</i> Galloway e Wissler
<i>Gyroidina umbonata</i> (Silvestri)	<i>Globigerinoides conglobatus</i> (Brady)
<i>Gyroidina</i> sp.	<i>Globigerinoides ruber</i> (d'Orbigny)
<i>Eponides praecinctus</i> (Karrer)	<i>Globigerinoides tribolus</i> (Reuss)
<i>Eponides umbonatus</i> (Reuss)	<i>Orbulina universa</i> d'Orbigny
<i>Rotalia beccarii</i> (Linneo)	<i>Globorotalia menardii</i> (d'Orbigny)
<i>Rotalia inflata</i> Seguenza	<i>Globorotalia scitula</i> (Brady)
<i>Epistomina elegans</i> (d'Orbigny)	<i>Anomalina ammonoides</i> (Reuss)
<i>Siphonina planoconvexa</i> (Silvestri)	<i>Planulina ariminensis</i> d'Orbigny
<i>Siphonina reticulata</i> (Czizek)	<i>Planulina wuellerstorfi</i> (Schwager)
<i>Canceris auriculus</i> (Fichtel e Moll)	<i>Cibicides boueanus</i> (d'Orbigny)
<i>Calcarina calcar</i> (d'Orbigny)	<i>Cibicides floridanus</i> (Cushman)
<i>Cassidulina laevigata</i> d'Orbigny	<i>Cibicides floridanus</i> (Cushman) var. <i>compressa</i> Cushman e Renz
<i>Cassidulina laevigata</i> d'Orbigny var. <i>carinata</i> Silvestri	<i>Cibicides lobatulus</i> (Walker e Jacob)
<i>Cassidulina oblonga</i> Reuss	<i>Cibicides mexicanus</i> Nuttall var. <i>miocenicus</i> Ruscelli
<i>Cassidulina subglobosa</i> Brady	<i>Cibicides pseudoungerianus</i> (Cushman)
<i>Pullenia bulloides</i> (d'Orbigny)	<i>Cibicides ungerianus</i> (d'Orbigny)
<i>Pullenia quinqueloba</i> (Reuss)	
<i>Sphaeroidina bulloides</i> d'Orbigny	

Sono in totale 150 specie di cui 125 vengono per la prima volta riconosciute per il giacimento.

In questo breve riassunto non riporto la tabella di distribuzione cronologica e spaziale delle forme, ciò che sarà fatto nel lavoro monografico.

L'età che esse documentano è, come era già scontato, tortoniana. In questo non poteva esservi alcuna sorpresa, data la ben nota macrofauna del luogo. Era piuttosto di particolare interesse vedere, nella bilancia paleoecologica, quale habitat poteva dedursi da tale fauna, e se il risultato di un tale esame poteva accordarsi con quanto già stabilito sulla base delle corallofaune (Montanaro 1929) che, come tutti sanno, rappresentano i più tipici indici paleoecologici.

Dei dati statistici raccolti riporto qui soltanto quell che si riferiscono alla ripartizione per numero di individui.

Le forme pelagiche costituiscono il 59% della fauna, considerato il numero di individui. Di questo 59%, i 9/10 sono dati da Globige-

rinidae. Il restante 41% della fauna è dato da forme bentoniche. Riportando a 100 tale valore, si ha la seguente percentuale di tipi:

Textulariidae	2	%	Rotaliidae	14,7	»
Valvulinidae	1	»	Cassidulinidae	15	»
Miliolidae	0,8	»	Chilostomellidae	3,5	»
Lagenidae	11	»	Anomalinidae	10	»
Nonionidae	15	»	Polimorphinidae	} 0,7	»
Heterohelicidae	1,6	»	Ellipsoidinidae		
Buliminidae	24,7	»	Ophthalmidiidae		

Osservando i dati statistici risulta evidente che le forme di media profondità sono ben rappresentate con le famiglie dei Rotaliidae (soprattutto con i generi *Gyroidina*, *Rotalia*, *Eponides*) e degli Anomalinidae (soprattutto con i generi *Anomalina*, *Planulina* e *Cibicides*). Non mancano, però, le forme di mare profondo, rappresentate in particolare dai Buliminidae, mentre i Lagenidae, che d'altronde comprendono alcuni generi come le nodosarie e, in genere, i *Robulus* che sono considerati di ambiente neritico, presentano un gran numero di specie ma, se si eccettua il *Robulus calcar*, povere di individui. Mancano, o quasi, le forme arenacee e i Miliolidae, ben noti quest'ultimi come rappresentanti di zone strettamente litorali, ma, d'altra parte, sono presenti i Nonionidae coi generi *Nonion* ed *Elphidium* anch'essi viventi nelle immediate vicinanze della linea di costa.

Da tutto questo, e da altri dati attualmente in elaborazione, risulta che la sedimentazione miocenica in quel fondo avveniva in zona ove era possibile un libero scambio con acque di mare aperto, come mostra l'abbondanza e lo sviluppo delle forme pelagiche, ad una profondità compresa nella zona neritica e certamente non molto grande, e in condizioni di temperatura particolarmente favorevoli allo sviluppo, anche ad una certa distanza dalla riva, di forme di spiaggia quali i *Nonion* e gli *Elphidium*.

In sostanza, dunque, zona di mare aperto, sedimentazione tranquilla, non lontano dalla costa, a regime termico elevato. Ciò è, dunque, in accordo con quanto già stabilito sulla base della ricchissima fauna a molluschi (caratterizzata dalla sorprendente variabilità e ricchezza di ornamentazione, mai più riscontrata dopo il Tortoniano nel Mediterraneo) e, soprattutto, sui dati ricavati dalla corallofauna, dati che stabiliscono per il deposito una profondità di 70-80 m. e una temperatura di 22° circa.

Valeva la pena di confrontare, infine, alla luce di questi reperti, Montegibbio con altri ben noti depositi tortoniani. Cominciamo con S. Agata Fossili presso Tortona. Prendendo in esame il lavoro del GIANOTTI (1953) su quel classico bacino si riscontra che la maggiore corrispondenza si ha con la fauna dei livelli medi-superiori della serie studiata dall'Autore (80%). La percentuale delle forme in comune è pure molto alta (70%) se si fa il confronto con i foraminiferi, pure tortoniani, di Marentino (Torino) studiati dalla RUSCELLI (1952). Una corrispondenza leggermente inferiore (60%) si ha con la fauna del Ponticello di Savena (Bologna) studiata dal Fornasini (1866). E' da tenere però presente che sul deposito del Ponticello di Savena non esiste un'opera monografica.

La percentuale di forme in comune diminuisce ancora maggiormente quando si faccia il confronto col bacino di Vienna. D'altra parte è proprio dallo studio analitico fatto dal Grill (1943) in quella serie, che noi possiamo tentare di inquadrare il nostro deposito nel Miocene medio mediterraneo. Il GRILL, che ha eseguito la microstratigrafia dei principali orizzonti del bacino di Vienna, utilizzando anche serie regolari ottenute dai sondaggi per la ricerca dei giacimenti produttivi di idrocarburi, ha stabilito una serie di « zone » stratigraficamente sovrapposte e distinte per le caratteristiche microfaunistiche. Nell'avvicendamento statistico delle forme, egli riconosce un progressivo impoverimento della fauna dal basso verso l'alto, con progressiva diminuzione dei Lagenidae fino a stabilirsi di una fauna a *Rotalia beccarii* e *Cibicides lobatulus*, che preannuncia ormai la grande regressione miocenica dell'Europa orientale, che diede luogo alle enormi distese di bacini salmastri (Sarmaziano) e continentali (Pontico).

Dal confronto con tale stato di cose nel bacino di Vienna, si può correlare il livello di Montegibbio con l'orizzonte marnoso-calcareo di Baden immediatamente sovrapposto a quello a Lagenidae. In altre parole, prendendo come base il bacino di Vienna, la datazione e la facies di Montegibbio corrisponderebbe a una parte media del Tortoniano, a facies di mare basso, tuttavia ancora largamente alimentato dal mare aperto, con optimum di salinità e temperatura piuttosto elevata. La lussureggiante fioritura di ornamentazioni dei molluschi lo comprova, e preannuncia la fase di « crisi di salinità » che ritroviamo nei campioni superiori che vanno sotto il nome di Messiniano.

II. Castelvetro.

Se il giacimento di Montegibbio è rappresentato da forme tipiche e abbastanza abbondanti di foraminiferi, si può dire che è, però, soprattutto caratterizzato dalle macrofaune. Ben diverso si presenta, invece, il giacimento scoperto pochi anni fa dalla Sig. E. MONTANARO GALLITELLI (1954) tra Castelvetro e Vignola. Furono eseguite molteplici campionature e già la Signora Gallitelli poté separare una bellissima fauna a foraminiferi e datare in modo incontrovertibile il giacimento. E' da notare fin d'ora che il giacimento è privo di macrofossili. Invece, la fauna a foraminiferi è più ricca di quella del classico bacino di Montegibbio, sia per numero di specie, sia, soprattutto, per il grande numero di individui. La fauna che verrà descritta e illustrata nel lavoro monografico è tutta nuova per il giacimento.

Un dato che voglio qui ricordare è la presenza di gesso, veramente abbondante, nel residuo. Sono innumerevoli scagliette candide con cristallini per lo più geminati. La presenza di gesso fa pensare di primo colpo ad un deposito evaporitico e porterebbe ad escludere la probabilità di incontrare nel sedimento una fauna che non sia prettamente oligotipica, espressa da individui numerosi ma spesso abnormi. Sulla base puramente litologica, dunque, si sarebbe ascritto il deposito di Castelvetro ad un livello superiore al Tortoniano, e cioè al così detto Messiniano corrispondente al momento di sovrassaturazione delle acque nella fase regressiva miocenica. Ciò è stato palesemente contraddetto dalla fauna sorprendentemente varia trovata nei campioni. Come allora si può spiegare la presenza del gesso? Non possiamo, ovviamente, attribuirlo che a una deposizione secondaria da un orizzonte a gessi originariamente a contatto con esso, successivamente dilavato in ambiente subaereo e oggi non più reperibile sul terreno. Questo è tanto più probabile in quanto, a ben poca distanza in linea d'aria, e cioè nei pressi di Vignola, abbiamo ancora notevoli affioramenti di marne con gessi.

Ecco, ora, l'elenco delle specie trovate che, come quelle di Montegibbio, sono ordinate secondo la classificazione del Cushman.

<i>Spiroplectammina carinata</i> (d'Orbigny)	<i>Pseudoclavulina rudis</i> (Seguenza)
<i>Spiroplectammina corrugata</i> (Costa)	<i>Eggerella bradyi</i> (Cushman)
<i>Textularia deperdita</i> d'Orbigny	<i>Eggerella</i> sp.
<i>Textularia ponderosa</i> Fornasini	<i>Karrerella baccata</i> Schwager
<i>Bigenerina agglutinans</i> d'Orbigny	<i>Karrerella bradyi</i> (Cushman)
<i>Bigenerina nodosaria</i> d'Orbigny	<i>Karrerella gaudryinoides</i> (Fornasini)

- Karrerella* sp.
Martinottiella communis (d'Orbigny)
Quinqueloculina oblonga Montagu
Sigmoilina celata (Costa)
Sigmoilina tenuis (Czjzek)
Robulus calcar (Linneo)
Robulus convergens Bornemann
Robulus costatus (Fichtel e Moll)
Robulus crassus (d'Orbigny)
Robulus cultratus Montfort
Robulus echinatus (d'Orbigny)
Robulus gravidus (Seguenza)
Robulus inornatus (d'Orbigny)
Robulus orbicularis (d'Orbigny)
Robulus rotulatus (Lamarek)
Robulus vortex (Fichtel e Moll)
Cribrorobulina clericii (Fornasini)
Cribrorobulina clericii (Fornasini) var.
carinata Selli
Lenticulina gibba (d'Orbigny)
Lenticulina peregrina (Schwager)
Planularia auris (Defrance)
Planularia cassis (Fichtel e Moll)
Planularia elongata (Montfort)
Planularia gemmata (Brady)
Marginulina cristellarioides Czjzek
Marginulina hirsuta d'Orbigny
Dentalina intorta (Dervieux)
Dentalina mucronata Neugoboren
Dentalina pauperata d'Orbigny
Nodosaria radricula (Linneo) var. *glandu-*
liniformis Dervieux
Nodosaria scabra De Amicis
Nodosaria vertebralis (Batsch)
Pseudonodosaria discreta (Reuss)
Saracenaria arcuata (d'Orbigny)
Saracenaria italica Defrance
Lingulina multicostrata Costa
Vaginulina legumen (Linneo) var. *ele-*
gans d'Orbigny
Vaginulina legum (Linneo) var. *margari-*
tifera Batsch
Lagena acuticosta Reuss
Lagena gibbera Buchner
Lagena laevis Montagu
Lagena sulcata (Walker e Jacob) var.
apiculata Cushman
Lagenonodosaria hispida (Soldani)
Lagenonodosaria proxima (Silvestri)
Lagenonodosaria simplex (Silvestri)
Glandulina laevigata (d'Orbigny)
Nonion commune (d'Orbigny)
Nonion depressulum (Walker e Jacob)
Nonion pompilioides (Fichtel e Moll)
Elphidium crispum (Linneo)
Elphidium fichtellianum (d'Orbigny)
Bolivinooides miocenicus Gianotti
Plectofrondicularia inaequalis (Costa)
Bulimina affinis d'Orbigny
Bulimina buchiana d'Orbigny
Bulimina buchiana d'Orbigny var. *cala-*
bra Seguenza
Bulimina echinata d'Orbigny
Bulimina inflata Seguenza
Bulimina ovata d'Orbigny
Bulimina pupoides d'Orbigny
Bulimina pyrula d'Orbigny var. *spine-*
scens Brady
Entosolenia aspera (Reuss)
Entosolenia bradyana (Fornasini)
Entosolenia exculpta Brady
Entosolenia globosa (Montagu)
Entosolenia hexagona (Williamson)
Entosolenia marginata (Walker e Boys)
Entosolenia marginata (Walker e Boys)
var. *ovata* Wiesner
Entosolenia marginata (Walker e Boys)
var. *triaculeata* Fornasini
Entosolenia orbignyana (Seguenza)
Entosolenia orbignyana (Seguenza var.
variabilis (Wright)
Entosolenia seminuda (Brady)
Entosolenia staphyllearia (Schwager)
Bolivina antiqua d'Orbigny
Bolivina arta Maefadyen
Bolivina dilatata Reuss
Bolivina plicatella Cushman var. *mera*
Cushman
Bolivina pseudoplicata Heron-Allen ed
Earland
Bolivina sp.
Loxostomum sp.
Uvigerina proboscidea Schwager
Uvigerina pygmaea d'Orbigny
Uvigerina rugosa d'Orbigny
Uvigerina rutila Cushman e Todd

- Uvigerina schwageri* Brady
Angulogerina angulosa (Williamson)
Trifarina bradyi Cusman
Nodosarella verneuili (d'Orbigny)
Valvulineria bradyana (Fornasini)
Gyroidina neosoldanii Brotzen
Gyroidina soldanii d'Orbigny
Gyroidina soldanii d'Orbigny var. *altiformis* R. E. e K. C. Stewart
Gyroidina umbonata (Silvestri)
Gyroidina sp.
Eponides haidingeri (d'Orbigny)
Eponides praecinctus (Karrer)
Eponides schreibersi (d'Orbigny)
Eponides umbonatus (Reuss)
Rotalia beccarii (Linneo)
Rotalia inflata Seguenza
Discorbis globularis (d'Orbigny)
Discorbis orbicularis (Terquem)
Siphonina planoconvexa (Silvestri)
Siphonina reticulata (Czjzek)
Cancris auriculus (Fichtel e Moll)
Cancris oblongus (Williamson)
Calcarina calcar (d'Orbigny)
Cassidulina crassa d'Orbigny
Cassidulina laevigata d'Orbigny
Cassidulina laevigata d'Orbigny var. *carinata* Silvestri
Cassidulina oblonga Reuss
Cassidulina subglobosa Brady
Burseolina calabra Seguenza
Cassidulinoidea bradyi Norman
Pullenia bulloides (d'Orbigny)
Pullenia quinqueloba (Reuss)
Pullenia salisburyi R. E. e K. C. Stewart
- Sphaeroidina bulloides* d'Orbigny
Globigerina apertura Cushman
Globigerina bulloides d'Orbigny
Globigerina bulloides d'Orbigny var. *cryptomphala* Glaessner
Globigerina dubia Egger
Globigerina dutertrei d'Orbigny
Globigerina inflata d'Orbigny
Globigerina quadrilatera Galloway e Wissler
Globigerinoides conglobatus (Brady)
Globigerinoides ruber (d'Orbigny)
Globigerinoides sacculifer (Brady)
Globigerinoides trilobus (Reuss)
Orbulina suturalis Bronniman
Orbulina universa d'Orbigny
Globorotalia menardii (d'Orbigny)
Globorotalia scitula (Brady)
Anomalina ammonoides (Reuss)
Anomalina aff. flintii Cushman
Planulina ariminensis d'Orbigny
Planulina wuellerstorfi (Schwager)
Cibicides boueanus (d'Orbigny)
Cibicides floridanus (Cushman)
Cibicides io Cushman
Cibicides lobatulus (Walker e Jacob)
Cibicides mexicanus Nuttall var. *mioceanicus* Ruscelli
Cibicides pseudoungerianus (Cushman)
Cibicides pseudoungerianus (Cushman) n. v.
Cibicides pygmeus (Hantken)
Cibicides robertsonianus (Brady)
Cibicides ungerianus (d'Orbigny)
Cibicides sp.
Cibicides sp.

In tutto sono 161 specie.

I caratteri faunistici di questa associazione sono in perfetta armonia con la posizione stratigrafica del giacimento già stabilito come tortoniano dalla Sig. E. Montanaro Gallitelli. L'80% delle specie identificate per Castelvetro si riscontra a Montegibbio. Dal punto di vista ecologico, l'esame statistico basato sul numero degli individui ha rilevato la presenza del 66% di pelagici, per più dei 9/10 Globigerini-

nidae. Quanto alle forme bentoniche (34% della fauna), credo utile riportare i valori percentuali comparativamente con quelli già indicati per Montegibbio, nella seguente tabella:

Famiglia	Percentuale Individui	
	Montegibbio	Castelvetro
Textulariidae	2 %	0,3 %
Valvulinidae	1 »	2,5 »
Miliolidae	0,8 »	1,4 »
Lagenidae	11 »	5,7 »
Nonionidae	15 »	5 »
Heterohelicidae	1,6 »	6 »
Buliminidae	24,7 »	25 »
Rotaliidae	14,7 »	12,3 »
Cassulinidae	15 »	22,6 »
Chilostomellidae	3,5 »	3,2 »
Anomalinidae	10 »	15,7 »
Polimorphinidae	}	0,3 »
Ellipsoidinidae		
Ophthalmidiidae		

La prevalenza delle forme pelagiche sulle bentoniche è a Castelvetro più netto ancora che a Montegibbio. Il benthos, poi, è costituito quasi per il 50% dai Buliminidae e dai Cassidulinidae. Altra famiglia bentonica ben rappresentata è quella degli Anomalinidae. Questi dati fanno ritenere che il deposito si sia formato in un ambiente neritico, leggermente più profondo di quello di Montegibbio. La maggior profondità di questo giacimento rispetto al precedente è confermata dalla mancanza, o quasi, di quelle forme litorali che erano ben rappresentate a Montegibbio, come gli *Elphidium*, i *Nonion* e le specie arenacee, oltre, s'intende, ai Miliolidae (quasi esclusivamente rappresentate da alcune specie del genere *Sigmoilina*, che non comprende forme necessariamente litorali). Scarsamente rappresentate sono, peraltro, anche forme batiali come le Lagene.

Per concludere, il deposito di Castelvetro che può, data l'estre-

ma corrispondenza della fauna, considerarsi coevo con quello di Montegibbio, rappresenta rispetto al precedente una facies più profonda.

Chiudo questa mia breve nota accennando alle microfaune delle marne a facies salmastra di S. Valentino. Qui l'habitat è dato dai moluschi tipici d'acqua dolce (*Neritina*, *Melania*, *Melanopsis*) rinvenuti già un secolo fa nel deposito dal Doderlein. L'Anelli accenna in un suo lavoro a questo deposito e lo ascrive al Messiniano (?).

Il campione preso in esame ha lasciato un residuo assai scarso, pochi grammi su due etti di materiale lavato. Litologicamente è caratterizzato dall'abbondanza di granuli di quarzo e di lamine di mica; una parte di esso presenta colorazione ocrea. Contiene numerosi frustoli di vegetali e ostracodi. Per quanto riguarda i foraminiferi, essi sono tutti di piccolissime dimensioni, più o meno imperfettamente conservati. Già a una prima determinazione risulta evidente la non omogeneità della fauna. Accanto a forme neogeniche si notano forme di indubbia età anteriore. La stessa diversità di colore del residuo col suo indice di maggior o minor freschezza faceva supporre un rimaneggiamento. Le forme fresche, più pulite e meglio conservate, sono riferibili in buona parte a Globigerinidae (*Globigerina bulloides*, *Globigerina bulloides* var. *cryptomphala*, *Globigerina dubia*, *Globigerinoides trilobus*, *Globorotalia punctulata*, *Globigerinella aequilateralis*) ed alcuni generi bentonici (*Bolivinooides*, Anomalinidi, Rotalidi). Vi sono poi alcuni rari frammenti riferibili ad Orbuline.

Tra le forme rimaneggiate ho notato tipi sopracretacei (*Guembelina*) non determinabili per il cattivo stato di conservazione. Tale materiale proviene senza dubbio dalla formazione ofiolitifera al contatto. Non sono, invece, state osservate forme ascrivibili all'Oligocene medio, che pure è presente a brevissima distanza (*Nummuliti*, *Vulvuline*, ecc.).

Dal punto di vista paleoecologico si può dire che la fauna presenta un adattamento ad ambiente sfavorevole. I Globigerinidi appaiono tutti estremamente minuti rispetto alle corrispondenti forme di altri bacini. Infine, è scarsissimo il numero di specie, abbondante il numero di individui. Ancor più rare sono le forme bentoniche. Ciò è senz'altro imputabile alla scarsa salsedine (gusci sottili, dimensioni minute) e alla debole ossigenazione (oligotipicità) dovute alla insufficiente circolazione delle acque.

ELENCO DEI LAVORI CITATI NEL TESTO

- ANELLI M., Cenni geologici sulla regione collinosa fra il Secchia e il Tiepido. (Prov. di Modena), AGIP, Roma, 1933.
- COPPI G., Paleontologia modenese o guida al paleontologo, Modena, 1881.
- DODERLEIN P., Cenni geologici intorno alla giacitura dei terreni miocenici superiori dell'Italia centrale. Atti X Congr. Sc. Nat., Siena, 1862.
- FORNASINI F., Textularina ed altri foraminiferi fossili nella marna miocenica di San Rufillo presso Bologna. Boll. Soc. Geol. It., vol. IV, Roma, 1885.
- GIANOTTI A., Microfaune della serie tortoniana del Rio Mazzapiedi-Castellania (Tertona-Alessandria). Riv. It. Paleont. e Strat., Memoria VI, Milano, 1953.
- GRILL R., Über Mikropaläontologische Gliederungsmöglichkeiten im Miozän des Wiener Beckens. Reichsamts f. Bodenforsch. Mitteil 6, Wien, 1943.
- MONTANARO E., Coralli fossili e condizioni di ambiente dei depositi miocenici di Montegibbio e Montebaranzone. Gior. Geol., vol. VII, Bologna, 1929.
- MONTANARO E., Studi monografici sulla Malacologia miocenica modenese. Paleont. It., voll. 35, 36, 39, Pisa, 1935-1939.
- MONTANARO E., Studio geologico della regione di Castelvetro (Modena). Acc. Sc. Lett. Art., Modena, 1954.
- RUSCELLI M., Foraminiferi tortoniani di Marentino (Torino). Riv. It. Paleont. Strat., vol. LXIII, 1952.

Evento singolare osservato in una lastra nucleare

Nella esplorazione di una lastra nucleare Ilford G 5 (Spessore 600 μ) della prima serie di lanci in Sardegna (1952) è stato osservato un evento che è riportato, in proiezione, in fig. 1.

Si tratta di una stella del tipo $6 + 9p$ (prodotta da un primario relativistico di carica unitaria), da un ramo della quale si origina una stella secondaria di 3 rami neri.

Insieme a questo evento principale si notano i seguenti altri eventi:

— le tracce relativistiche della stella principale costituiscono uno sciame, un ramo del quale produce un'altra stella;

— un fotone si materializza dando luogo ad una coppia di elettroni;

— uno dei rami neri della stella principale è dovuto ad un mesone π^- .

La traccia nera (OO') congiungente il centro della stella principale con quello della stella secondaria, è molto corta (circa 3 μ), praticamente orizzontale e forma un angolo di circa 113° con la traccia del primario; essa è certamente dovuta ad una particella abbastanza pesante. La sua osservazione è però alquanto disturbata dalla presenza di un ramo nero (1) della stella principale, prodotto da una particella lenta e pesante, il quale è fortemente inclinato e contorto, in modo da coprire parzialmente la traccia OO' .

Delle tracce della stella secondaria una (α) termina nella emulsione con un percorso di 131,7 μ , mentre le altre due (β) e (γ) escono, dopo aver compiuto dei percorsi di 542,2 μ l'una e 190,5 μ l'altra; esse fanno, col prolungamento della traccia OO' , un angolo rispettivamente di circa 25° , 48° e 91° . Supponendo che le tracce siano

dei protoni, risulta una energia visibile totale maggiore di 19,5 MeV.

Pertanto non si può dire nulla sulla natura della traccia OO' , anche se è lecito pensare che possa trattarsi di un iperframmento che si disintegra dando luogo alla stella (α , β , γ).

La distribuzione angolare nello sciame comprendente tutte le 9 tracce relativistiche (a, b, c, d, e, f, g, h, i) della stella principale,

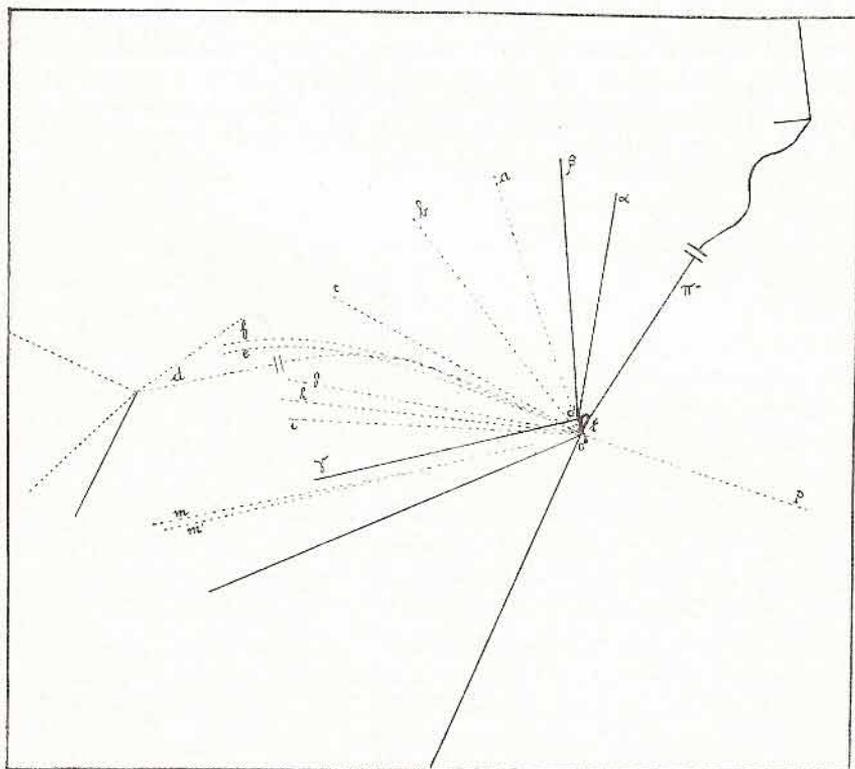


Fig. 1

fornisce per il primario un valore dell'energia che, calcolato sia col metodo di Hoang (1) che col metodo del gruppo di Roma (2), risulta di circa 31 BeV, nel sistema del laboratorio. Una traccia dello sciame (d), dopo un percorso di 430 μ , produce a sua volta una stella di 4 rami, di cui tre relativistici.

In posizione marginale rispetto allo sciame si nota una coppia di elettroni (mm'), il prolungamento dell'asse della quale passa per il centro O della stella principale, facendo un angolo di circa 30° rispetto al prolungamento del primario P; la distanza dell'origine

della coppia da O è di circa 19μ . L'energia della coppia, calcolata con la formula di Borsellino (3), è di circa 500 MeV.

Infine il mesone π^- uscente dal centro della stella principale, dopo un percorso di $509,5 \mu$, corrispondente (vedi tabelle di Fay, Gottstein e Hain) (4) a 4,20 MeV, è catturato a riposo e produce una stella di due rami neri.

Anche se non si può dire nulla di preciso sulla natura della traccia OO' e pur essendo gli altri eventi tutt'altro che eccezionali, si è ritenuta opportuna la segnalazione, dato che è certamente poco frequente la loro concomitanza e l'essere tutti compresi nello spessore di una sola emulsione.

Istituto di Fisica della Università - Modena
Comunicata nella seduta del 23 maggio 1957

BIBLIOGRAFIA

- (1) C. DILWORT, S. GOLDSACK, T. F. HOANG, L. SCARSI: C. R. 236, 1551 (1953); Nuovo Cimento 10, 1261 (1953); 11, 424 (1954); T. F. HOANG: Jour. de Phys. et le Rad. 14, 395 (1953); 15, 337 (1954).
- (2) C. CASTAGNOLI, G. CORTINI, C. FRANZINETTI, A. MANFREDINI, D. MORENO: Nuovo Cimento 10, 1939 (1953).
- (3) A. BORSELLINO: Phys. Rev. 89, 1023 (1953).
- (4) H. FAY, K. GOTTSTEIN e K. HAIN: Supplemento del Nuovo Cimento, vol. XII. Serie IX, N. 2, 234 (1954).

Sui pigmenti dello *Spartium junceum*

(Nota II)

In un precedente lavoro (1) sono state riassunte le ricerche compiute sull'olio essenziale, sugli alcaloidi, e sull'olio contenuto nei semi della pianta di *Spartium junceum*. Iniziando lo studio dei pigmenti del fiore si sono pure riferiti i risultati ottenuti esaminando gli estratti benzenici dei petali. Si è infatti riscontrata la presenza di una certa quantità di pigmenti polienici fra cui prevalgono i carotenoidi ipofasici. Assieme ad α -carotene, minor quantità di β -carotene e tracce di monoepossido di α -carotene, abbiamo riscontrato la presenza di xantofilla e del suo epossido nonchè la presenza dei due ossidi furanoidi che da questo derivano e cioè flavoxantina e crisantemaxantina.

Oltre ai carotenoidi, si era riscontrata anche la presenza di pigmenti flavonici che si possono estrarre con alcole metilico dai petali precedentemente esauriti con benzene.

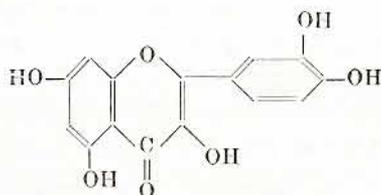
Gli estratti metilalcolici, concentrati, si frazionano con acetati neutro e basico di piombo. Finora si sono presi in considerazione solo i sali di piombo ottenuti con acetato neutro, dai quali siamo riusciti ad isolare, con l'impiego della cromatografia su colonna di cellulosa, un flavonolglucoside, in ragione del 0,03% dei petali secchi, che si presenta in aghi gialli fondenti a 216-217°. Questo composto per idrolisi da una mole di glucosio (identificato per le sue proprietà, la cromatografia su carta e l'osazione corrispondente) e una mole di aglicone. Quest'ultimo cristallizza da alcole acquoso in aghetti gialli che a 297° imbruniscono e a 305° fondono e possiede la formula $C_{15}H_{10}O_7$.

L'aglicone si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione giallo citrina fluorescente; in acido nitrico fumante lentamente con colorazione giallo arancio; in soda caustica al 10% si scioglie colorandosi in giallo intenso. L'aggiunta di ammoniacca al 5% alla soluzione alcolica della sostanza dà luogo ad una colorazione gialla che passa al verde e di nuovo al giallo per diventare solo dopo parecchie ore giallo

bruna. La soluzione alcolica con cloruro ferrico 1% vira al verde oliva. La reazione con Mg ed acido cloridrico concentrato in soluzione alcolica è positiva con formazione di una intensa colorazione rosso viola e così pure sono nettamente positive la reazione di C. W. Wilson (2) e quella di L. Hörhammer e K. H. Müller (3).

Per acetilazione dell'aglicone si ottiene un acetilderivato che si presenta in aghi incolori fondenti a 195-196° ed un metilderivato pure in aghi incolori a p. f. 150-151°.

In base a questi dati si è identificato l'aglicone con la quercetina (3, 5, 7, 3', 4' pentaossiflavone):



Una ulteriore conferma dell'identità di questa sostanza si ha dal comportamento cromatografico [$R_f=0,74$ sviluppando con n-but/ac. acetico/ $H_2O(4:1:5)$ e $R_f=0,93$ con acetato di etile saturo d'acqua].

La macchia cromatografica, gialla alla luce ordinaria e gialla verde alla luce di Wood, dà con cloruro di alluminio all'1% in alcole una colorazione giallo citrina al visibile e gialla verde intensamente fluorescente alla luce di Wood; con acetato basico di piombo all'1% e con vapori di ammoniaca colorazione rispettivamente bruna e gialla più intensa alla luce normale ed alla luce di Wood una macchia di colore arancio scuro e giallo verde fluorescente.

Anche gli spettri di assorbimento nell'U.V. ottenuti con spettrofotometro Beckman DU impiegando soluzioni circa $0,4 \cdot 10^{-5}$ molari in alcole etilico di 95° dell'aglicone e del suo acetilderivato coincidono con quelli della quercetina e del suo pentacetilderivato [aglicone λ_{max} 375 m μ ($\log \epsilon=4,32$), 256 m μ ($\log \epsilon=4,30$); acetilderivato λ_{max} 299 m μ ($\log \epsilon=4,26$), 251 m μ ($\log \epsilon=4,31$)].

Il glucoside della quercetina, da noi isolato, si scioglie in acido solforico, concentrato con colorazione gialla citrina fluorescente; in acido nitrico fumante con colorazione rossa; in soda caustica al 10% si scioglie colorandosi in giallo citrino. La soluzione alcolica, per aggiunta di idrato di ammonio al 5% vira al giallo citrino, mentre con cloruro ferrico all'1% si colora in verde oliva.

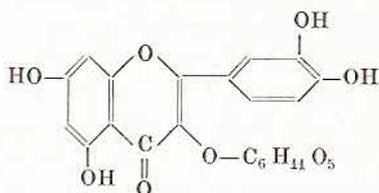
La reazione con Mg e HCl conc. in soluzione alcolica dà la stessa reazione cromatica dell'aglicone, mentre quella di Hörhammer (1. c.) è negativa.

Lo spettro di assorbimento nell'U.V. di una soluzione $0,4 \cdot 10^{-5}$ molare presenta λ max 362 m μ ($\log \varepsilon = 4,23$), 259 m μ ($\log \varepsilon = 4,32$), flesso 310 m μ ($\log \varepsilon = 3,96$).

Per quanto riguarda la posizione d'attacco del glucosio alla molecola della quercetina si poteva supporre, in base all'analisi degli spettri nell'U.V. del glucoside e dell'aglicone e alla reazione di Hörhammer, che lo zucchero fosse attaccato all'OH in posizione 3.

A conferma di questa ipotesi la metilazione del glucoside e la successiva idrolisi hanno dato il 3-ossi-5,7,3',4'-tetrametossiflavone, trasformabile, per acetilazione dell'ossidrilico libero, nel 3-acetossi-5,7,3',4'-tetrametossiflavone.

Questi risultati ci hanno permesso di stabilire che il nostro eteroside è il 3-monoglucoside della quercetina.



Infatti il glucoside da noi isolato è all'analisi cromatografica e spettrofotometrica identico all'isoquercitrina ottenuta per idrolisi parziale della rutina e all'isoquercitrina pura gentilmente inviataci dal Prof. S. H. Wender che qui vivamente ringraziamo.

PARTE SPERIMENTALE

I petali di *Spartium junceum* (g. 600) privati delle ultime tracce di benzolo per mezzo di una corrente di azoto riscaldato a 40° , si estraggono con 10 litri di alcoole metilico su b. m. a ricadere, ripetendo l'operazione per quattro volte, cioè fino a quando la cromatografia su carta e la reazione di Shinoda negativa rivelano l'assenza di prodotti flavonici.

Dopo filtrazione i liquidi metilalcolici vengono riuniti e concentrati nel vuoto alla temperatura di 40° a circa tre litri. Dopo riposo in ghiacciaia per una settimana, si separa un prodotto bruno chiaro

che all'aria inscurisce diventando peccioso e che viene eliminato per filtrazione, essendo negative le reazioni per i prodotti flavonici. Il filtrato viene concentrato a sciroppo nel vuoto a 40° fino ad un volume di 700 cm³ e sciolto poi in 2000 cm³ di acqua tiepida. Il liquido idro-alcolico così ottenuto, estratto ripetutamente a caldo con cloroformio finchè il cloroformio stesso appare incolore e non lascia residuo all'evaporazione, viene sottoposto alla precipitazione frazionata con acetati neutro (I) e basico (II) di piombo. I precipitati sono lavati, spiombati e le soluzioni idroalcoliche risultanti neutralizzate secondo le tecniche già da noi descritte (4, 5).

La soluzione idroalcolica finale ottenuta da (I) viene concentrata a sciroppo molto denso, addizionata di n-butanolo e cromatografata su colonna di polvere di cellulosa Whatman (standard grade) di cm. 4,5 × 60, equilibrata con n-butanolo saturo d'acqua. Sviluppando con n-butanolo saturo d'acqua si raccolgono, a mezzo di un collettore di frazioni, numerose frazioni che, in base ai risultati ottenuti mediante successive cromatografie su caria, si riuniscono così:

1) frazione	1-16	sostanza	A
2) »	17-25	»	A, B
3) »	26-47	»	B
4) »	48-73	»	C
5) »	74-110	»	C, tracce di D

Sostanza

R_f in
n-but./ac. acetico/H₂O (4:1:5)

A	0,68
B	0,46
C	0,35

La frazione 1-16, contenente la sostanza A, viene concentrata a sciroppo e addizionata di alcoole metilico e poi di acqua fino ad intorbido a caldo. In ghiacciaia si separa una sostanza X che non dà le reazioni dei flavoni e che viene filtrata e per ora accantonata.

Le acque madri si rimettono in ghiacciaia e dopo alcuni giorni separano la sostanza A gialla citrina microcristallina, che viene cristallizzata per due volte da alcoole metilico acquoso. Si ottengono così mg 180 di agli gialli che dopo essiccamento fondono a 216-217°.

All'analisi:

trov. % : C 50,79; H 5,08;
 per $C_{21}H_{20}O_{12} \cdot 2H_2O$ calc. % : 50,40; H 4,83.

Idrolisi qualitativa. mg 70 di glucoside A, in palloncino a ricadere, vengono addizionati di cm^3 10 di H_2SO_4 al 2% e idrolizzati a b.m. Si lascia riposare in ghiacciata, si filtrano i cristalli gialli formati, si lavano e si seccano su P_2O_5 . L'aglicone, mg 42 (= 58% del glucoside di partenza), viene ricristallizzato per due volte da alcole etilico acquoso per dare aghi gialli che a 297° imbruniscono e a 305° fondono.

All'analisi ha dato:

trov. % : C 59,40; H 3,63;
 per $C_{15}H_{10}O_7$ calc. : C 59,60; H 3,33.

Il punto di fusione in miscela con quercetina campione non porta a nessun abbassamento.

Il liquido di idrolisi, privato dell'acido solforico mediante trattamento con acqua di barite ed eliminazione successiva dell'eccesso di questa con anidride carbonica, viene concentrato a piccolo volume nel vuoto e una piccolissima parte viene cromatografata su carta Whatman n° 1 (rivelatore ftalato di anilina).

	fenolo/ H_2O	n-but./ac. acetico/ H_2O
zucchero della sost. A	0,39	0,18
glucosio	0,39	0,18

La soluzione zuccherina rimanente viene trattata con g 1 di una soluzione di cloridrato di fenilidrazina ed acetato sodico (g 10 di cloridrato di fenilidrazina e g 15 di acetato di sodio si sciolgono in cm^3 100 di acqua e si filtra) su b.m. a ricadere per un ora in microbevuta (pH della soluzione = 5,0).

L'osazone, precipitato cristallino giallo, viene filtrato e cristallizzato da etanolo acquoso (3:1). Dopo riposo in ghiacciaia si filtra e si ricristallizza.

glucosazione campione p.f. 205-206°
 osazione dello zucchero del glucoside A p.f. 204-205°

Idrolisi quantitativa. Secondo il metodo messo a punto da uno di noi (6) si idrolizzano mg 2,110 di glucoside. Si ottengono così mg 1,315 di aglicone e mg 0,795 di glucosio.

	aglicone	glucosio
Per $C_{21}H_{20}O_{12}$ calc. per mg 2,110 di sost.	mg 1,372	e mg 0,818;
per $C_{27}H_{30}O_{17}$ calc. per mg 2,110 di sost.	mg 1,017	e mg 1,212;
trov. su mg 2,110 di sost.	mg 1,315	e mg 0,795.

La nostra sostanza è quindi un monoglucoside della quercetina.

Acetilazione dell'aglicone del glucoside A. mg 15 di aglicone si trattano con cm^3 4 di anidride acetica e alcune gocce di piridina. Si lascia a 30° per 24 ore e si versa in acqua e ghiaccio. Si filtra e si cristallizza per due volte da etanolo acquoso: aghi bianchi p.f. $195-196^\circ$. Il punto di fusione in miscela con pentacetilquercetina di sintesi non dà alcun abbassamento.

Metilazione dell'aglicone del glucoside A. mg 20 di aglicone vengono sciolti in cm^3 30 di acetone anidro e addizionati di g 0,5 di carbonato di potassio anidro e cm^3 0,5 di solfato dimetilico. Si fa bollire a ricadere per tre ore, si decanta, si evapora il solvente e si cristallizza ripetutamente da alcoole metilico acquoso. Aghetti incolori p.f. $150-151^\circ$ che, in miscela con pentametilquercetina di sintesi, non danno abbassamento.

3-ossi-5,7,3',4'-tetrametossiflavone dal glucoside A. In palloncino a ricadere mg 80 di glucoside A si sciolgono in cm^3 60 di acetone anidro, si aggiungono g 0,5 di carbonato di potassio anidro e cm^3 1 di solfato dimetilico. Si fa bollire per 6 ore, si decanta, si evapora il solvente e si aggiungono cm^3 20 di H_2SO_4 al 3%.

Si riscalda all'ebollizione per due ore a ricadere lasciando poi in riposo, il prodotto separatosi, prima a temperatura ambiente poi in ghiacciaia per una notte. Si filtra, si lava e si cristallizza da metanolo acquoso: aghetti paglierini p.f. 196° .

All'analisi ha dato:

trov. %	: -OCH ₃	35,23;
per $C_{19}H_{16}O_7$ calc.	:	34,64.

Il punto di fusione con 3-ossi-5,7,3',4'-tetrametossiflavone ottenuto da rutina pura con lo stesso metodo non dà abbassamento.

3-acetossi-5,7,3',4'-tetrametossiflavone. mg 25 di 3-ossi-5,7,3',4'-tetrametossiflavone trattati con cm^3 10 di anidride acetica e alcune gocce di piridina, vengono lasciati a 30° per 24 ore, versati in acqua e ghiaccio, filtrati e lavati.

Dopo ripetute cristallizzazioni da alcoole acquoso, si ottengono aghi a p.f. 169-170°.

Il punto di fusione in miscela con 3-acetossi-5,7,3',4'-tetrametossi-flavone ottenuto da rutina pura non dà abbassamento.

Isoquercitrina campione da rutina. mg 0,1 di rutina si sciolgono in cm³ 10 di cicloesano bollente e si aggiungono di cm³ 2 di acido formico (85%).

Si fa bollire a ricadere per nove ore e si cromatografa la miscela di quercetina, isoquercitrina e rutina così ottenuta su carta Whatman n° 1 sviluppando con acido acetico-acqua (15:85). Si ritagliano da varie strisce le macchie con R_f = 0,48 (± 0,02) e si eluisce l'isoquercitrina con alcoole etilico in Soxhlet. Gli eluati vengono concentrati a piccolo volume e usati direttamente.

Nella tabella seguente sono riportati i valori di R_f e le reazioni

Sostanza	R _f (punta) in				non trattata		+ NH ₃		+ AlCl ₃ 1 %		Pb acetato 1 %	
	I	II	III	IV	V.	UV.	V.	UV.	V.	UV.	V.	UV.
glucoside A	0,68	0,58	0,48	0,74	G	B	G	OC	G	GV	GB	AB
gluc. A isoquercitrina	0,68	0,58	0,48	0,74	G	B	G	OC	G	GV	GB	AB
Isoquercitr.	0,68	0,58	0,48	0,74	G	B	G	OC	G	GV	GB	AB

I = n-but./ac. acetico/H₂O (4 : 1 : 5)

II = fenolo saturo d'acqua

III = acido acetico/H₂O (15 : 85)

IV = acido acetico/H₂O (60 : 40)

V. = visibile UV. = luce di Wood

G = giallo; B = bruno; OC = ocre chiara; V = verde

A = arancio.

cromatiche sulla macchia eseguite con l'isoquercitrina campione così ottenuta e il glucoside da noi isolato.

RIASSUNTO

Dagli estratti metilalcolici dei petali di *Spartium junceum*, frazionati con acetati neutro e basico di piombo e sottoposti successiva-

mente a separazione cromatografica su colonne di cellulosa secondo una tecnica già messa a punto precedentemente dagli AA., è stato isolato e caratterizzato il 3-monoglucoside del 3,5,7,3',4'-pentaossiflavone.

Sono in corso ulteriori ricerche per identificare altri composti flavonici già isolati.

Modena, Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università, 25 maggio 1957.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. SPADA e R. CAMERONI, *Atti della Soc. Naturalisti e Matematici di Modena*, Vol. LXXXVII, 1956.
- (2) *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2303, 1939.
- (3) *Arch. Pharm.*, 287, 310, 1954.
- (4) A. SPADA e R. CAMERONI, *Gazz. Chim. Ital.*, 85, 1046, 1955.
- (5) A. SPADA e R. CAMERONI, *Gazz. Chim. Ital.*, 86, 971, 1956.
- (6) R. CAMERONI, *Atti Soc. Nat. e Matem. di Modena*, 87, 1956.

Ricerche sui clatrati di idrochinone^(*)

I clatrati appartengono al gruppo dei cosiddetti composti molecolari nei quali molecole di due o più sostanze, separatamente capaci di esistenza indipendente, sono tra loro legate non da valenze chimiche principali ma da forze secondarie del tipo Van der Waals. Nei clatrati una delle sostanze, detta clatrante, forma una struttura reticolare a gabbia, delimitante delle cavità chiuse in cui vengono trattenute, per ingabbiamento, le molecole delle sostanze clatrate. Queste possono essere tra di loro chimicamente molto diverse purchè le loro dimensioni siano inferiori a quelle della cavità che le deve contenere e superiori alle dimensioni di eventuali aperture della cavità stessa, attraverso cui le molecole clatrate potrebbero sfuggire.

L'idrochinone esiste in tre diverse forme cristalline: la forma comune, stabile, α cristallizzabile ad es. da acqua, alcool propilico, alcool butilico, etere; la forma β ottenibile, secondo D. F. Evans e R. E. Richards (1) per raffreddamento di una soluzione, degasata a caldo, di idrochinone in alcool etilico, che sembra essere un solvente specifico per la preparazione di questa forma; le due forme α e β , costituirebbero, secondo questi Autori, un sistema monotropo; la forma γ , ottenibile per sublimazione dell' α -idrochinone, non presenta per ora alcun interesse per lo studio della clatrazione.

La modificazione β dà luogo alla formazione dei clatrati di idrochinone, la cui struttura cristallina è stata definita con l'analisi roentgenografica da D. E. Palin e H. M. Powell (2). Essa consiste di due scheletri tridimensionali, estesi a tutto il cristallo e tra loro intercompensati, di molecole di idrochinone, tra di loro legate, nello stesso scheletro, da ponti di idrogeno congiungenti sei a sei gli ossigeni di altrettante molecole di idrochinone in anelli esagonali normali

(*) Comunicazione presentata alla Società dei Naturalisti e Matematici di Modena nell'adunanza del giorno 11 luglio 1957.

all'asse ternario del cristallo. Le cavità del reticolo sono definite da due di tali anelli di ossigeno tra di loro paralleli, appartenenti a entrambi gli scheletri, e da 12 gruppi CH di sei anelli benzenici, tre per ciascun anello di ossigeni.

Le cavità stanno, nella forma β , nel rapporto 1:3 rispetto alle molecole di idrochinone e possono essere interamente o solo parzialmente occupate da molecole clatrate.

Anche l' α -idrochinone sembra, secondo ricerche preliminari e non ancora accertate di H. M. Powell (3), possedere una struttura reticolare formata dall'intercompensazione di almeno tre scheletri di molecole di idrochinone legate tra di loro da ponti di idrogeno, ma in minor numero che nella forma β . Esisterebbero anche nell' α -idrochinone delle cavità reticolari, capaci di dare luogo a clatrizzazione, ma solo nel rapporto 1:6 rispetto alle molecole di idrochinone, anzichè 1:3 come nella forma β .

D. F. Evans e R. E. Richards (1) hanno determinato, calorimetricamente, per il calore di trasformazione dell' α in β -idrochinone un valore di $\Delta H = 0,13$ Kcal/mole, interpretando la piccola differenza di energia tra le due forme dell'idrochinone come dovuta al maggior numero di legami di idrogeno presenti nella forma β , che quasi compenserebbe, in questa forma meno densa ($d = 1,33$ per l' α e $1,26$ per il β -idrochinone), la perdita di energia dovuta al minor numero di contatti di Van der Waals.

Dai calori di formazione di clatrati di argon e di ossigeno a diverse composizioni gli stessi Autori (4) hanno ottenuto per la differenza di energia tra le forme α e β dell'idrochinone valori rispettivamente di $0,17$ e $0,18$ Kcal/mole, prossimi a quello ottenuto direttamente sulle forme pure, le diversità tra i valori trovati essendo imputabili forse a presenza di impurezze. Le energie di interazione tra la gabbia del β -idrochinone e le molecole gassose in essa clatrate, valutabili dai calori di formazione di diversi clatrati, variano da $5,5$ Kcal/mole per l'ossigeno a $12,2$ Kcal/mole per l'acido formico, e sono considerevolmente più grandi delle mutue interazioni delle molecole del gas clatrato nei suoi stati liquido e solido.

J. H. Van der Waals e J. C. Platteeuw (5) (6), in base ad una teoria statistica della clatrizzazione da essi sviluppata, hanno calcolato per i calori di formazione dei clatrati di A, N₂, O₂, HCl dei valori di ΔH che concordano assai bene con quelli trovati sperimentalmente da D. F. Evans e R. E. Richards (4).

La teoria statistica di Van der Waals e Platteeuw prevede inoltre che « la concentrazione dei gas in un clatrato di idrochinone, che sia simultaneamente in equilibrio con α -idrochinone solido e con la fase gassosa, è indipendente dalla natura del gas » e rappresenta un valore minimo di clatrizzazione al di sopra del quale la frazione y della cavità del β -idrochinone occupate dalle molecole A clatrate è proporzionale alla pressione del gas stesso sul clatrato secondo una isoterma di Langmuir

$$p_A = \frac{kT}{\psi_A(T)} \cdot \frac{y}{(1-y)}$$

in cui $\psi_A(T)$ è il cosiddetto « volume libero » disponibile per una molecola clatrata A. Tuttavia la teoria presuppone che: *a*) le molecole A abbiano una simmetria (quasi) sferica; *b*) che non vi siano più molecole A nella stessa cavità; *c*) che non vi siano interazioni tra le molecole A in cavità vicine; *d*) che i moti vibrazionali del reticolo del β -idrochinone non siano alterati dal secondo componente.

Gli esperimenti eseguiti da Van der Waals e Platteeuw sulla clatrizzazione dell'argo a pressioni inferiori a 6 atm. confermano pienamente la teoria statistica della clatrizzazione da essi sviluppata. Può tuttavia essere interessante di studiare, a pressioni superiori, la clatrizzazione di molecole che per le loro dimensioni siano ai limiti della clatrabilità e che non soddisfino più completamente alle quattro condizioni poste da detti Autori per la validità della loro teoria.

Da una soluzione di idrochinone in benzolo in presenza di anidride carbonica a più di 50 atm. H. M. Powell (3) ha ottenuto ad es. un clatrato di CO_2 che sembra appartenere al tipo dell' α -idrochinone con al massimo 1 molecola di CO_2 per 6 di idrochinone; mentre D. E. Palin (3) da una soluzione acquosa a pressione più moderata ha ottenuto un clatrato di CO_2 del tipo β -idrochinone con un maggior contenuto di CO_2 . D. E. Palin e H. M. Powell (7) hanno anche dimostrato che per le molecole allungate del tipo CO_2 la gabbia del clatrato subisce una deformazione per allungamento nel senso dell'asse molecolare più lungo come in fig. 1.

Un particolare interesse può presentare quindi uno studio più sistematico della clatrizzazione di queste molecole più grosse, a pressione più elevata, al fine di precisare se l'alta pressione possa determinare una contrazione o una deformazione del reticolo del β -idrochinone tale da causare una diminuzione della clatrizzazione stessa.

* * *

I clatrati di idrochinone finora noti sono riportati nella Tabella I con le frazioni molecolari massime x , ottenute nella clatrizzazione della sostanza A, riferite alla composizione $x\text{A} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

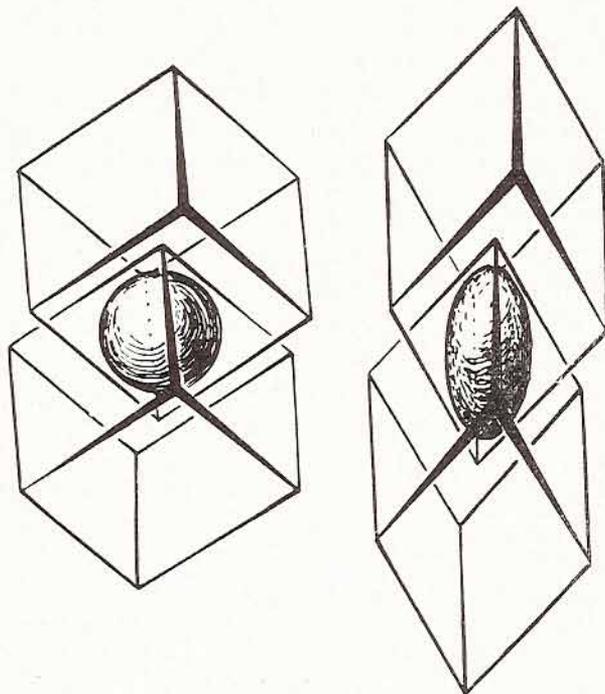


Fig. 1

Molti dati della letteratura qui riportati mancano di una precisa indicazione delle condizioni sperimentali in cui i clatrati sono stati ottenuti; concentrazione della soluzione di idrochinone, temperatura o intervallo di temperatura e tempo di cristallizzazione, pressione del gas. Di alcune sostanze, che per le loro dimensioni molecolari sono presumibilmente clatrabili, non è mai stata neppure tentata la clatrizzazione. Abbiamo quindi cercato, in primo luogo, di preparare alcuni nuovi clatrati al fine di avere una maggiore possibilità di scelta di molecole tipiche per ulteriori indagini sistematiche a pressioni elevate.

Le esperienze sono state eseguite nelle seguenti condizioni. Una soluzione di idrochinone in alcool etilico, satura a 30° , veniva ri-

scaldata a 35° in una piccola autoclave di acciaio inossidabile della capacità di circa 250 cc, da noi realizzata secondo il disegno della fig. 2. Dopo lavaggi ripetuti col gas in esame essa veniva portata, col gas stesso, alla pressione desiderata e lasciata raffreddare lenta-

Clatrati di idrochinone noti

TABELLA I

Sostanza A	Solvente usato	Frazione clatrata x	Pressione (atm)	Autori
Argon	Acqua	0,80	40	H. M. Powell (8)
Cripto	"	0,74	20	id. (9)
Xeno	"	0,88	—	id. (10)
Azoto	Alcool n-propilico	0,48	30	D. F. Evans, R. E. Richards (4)
Ossigeno	" »	0,60	—	id. (4)
Acetilene	Etere etilico	0,62	—	D. E. Palin, H. M. Powell (7)
HCl	" »	0,86	—	D. F. Evans, R. E. Richards (4)
HBr	" »	0,95	—	id. (4)
H ₂ S	Acqua	0,64	—	D. E. Palin, H. M. Powell (7)
HCN	—	—	—	Milius (11)
CH ₃ OH	Alcool metilico	0,97	—	D. E. Palin, H. M. Powell (7)
HCOOH	Acido formico	0,82	—	id. (7)
CH ₃ CN	Cianuro di metile	0,99	—	id. (7)
NO	Alcool etilico	0,50	40	D. F. Evans, R. E. Richards (12)
CO ₂	Acqua	0,74	—	D. E. Palin, H. M. Powell (7)
SO ₂	"	0,88	—	id. (7)

mente, in un periodo di 8 ore, da 35° a 22°. La pressione veniva mantenuta costante, durante il raffreddamento, con periodiche immisioni di gas.

Per i gas liquefacibili a bassa pressione o molto solubili in alcool, come cloruro di metile e propano, si usava invece una piccola autoclave (fig. 3) formata da un tubo di vetro resistente alla pressione usata e saldato a un coperchio metallico portante i rubinetti di entrata

e di uscita. I gas potevano essere introdotti allo stato gassoso o liquido e il processo di cristallizzazione seguito facilmente a vista.

I cristalli, filtrati alla pompa e accuratamente essiccati su carta da filtro e poi in essiccatore a vuoto, venivano analizzati per il loro

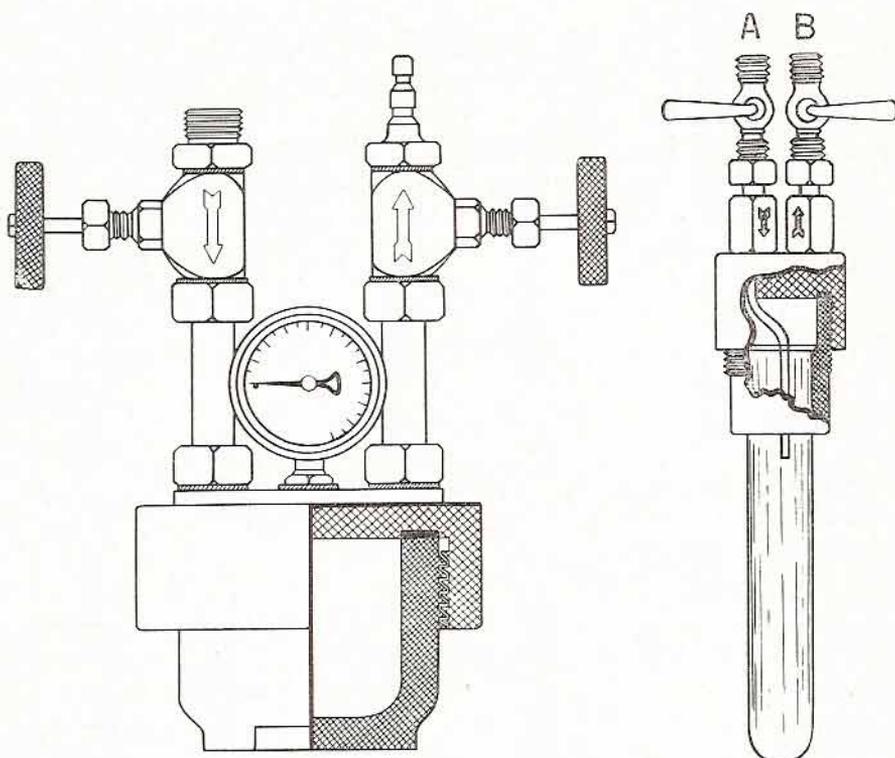


Fig. 2

Fig. 3

contenuto di idrochinone col metodo, molto sensibile e preciso, da noi controllato con analisi in bianco, di Balwant Singh e Apar Singh (13) consistente in una ossidazione, mediante soluzione titolata di periodato potassico, dell'idrochinone a chinone in soluzione acida contenente un forte eccesso di bromuro di potassio, necessario per formare il bromuro complesso $[IBr_2]^-$ dello iodio monovalente positivo.

Su diversi campioni è stato anche determinato per controllo il gas clatrato, gasvolumetricamente mediante l'apparecchio della fig. 4. Il composto veniva pesato nell'ampolla B collegata, da un lato, al rubinetto R della buretta gasvolumetrica C-D, e dall'altro all'ampolla A contenente la minima quantità di acqua necessaria a decomporre il

clatrato, che veniva travasata in B dopo aver livellato il mercurio nella buretta. Il capillare E, permettendo il passaggio dell'aria da B in A facilitava il travaso del liquido. Apportando le necessarie correzioni al volume letto per differenza, si avevano sempre risultati in ottimo

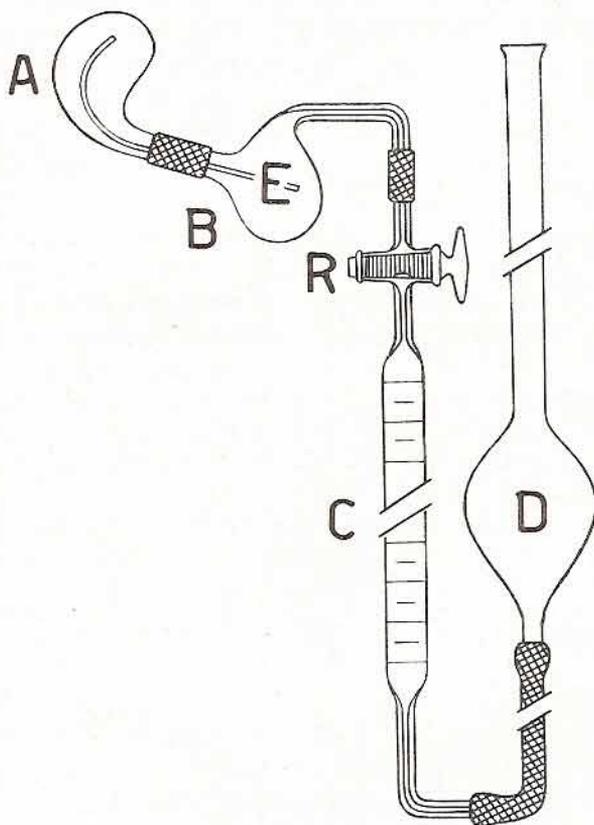


Fig. 4

accordo con quelli della determinazione ossidimetrica dell'idrochinone che è da considerare comunque più precisa di quella gasvolumetrica e sulla quale si basano tutti i nostri dati.

Sono stati così ottenuti, alle pressioni indicate, i seguenti nuovi clatrati di idrochinone con le frazioni molecolari massime x per le diverse sostanze A:

A = CH ₄	CH ₃ Cl	N ₂ O	C ₃ H ₈
x = 1,00	0,75	0,76	0,37
P = 100	5	20	9 atm.

Con la stessa tecnica e nelle stesse condizioni già indicate sono state fatte delle esperienze comparative sulla clatrizzazione, a pressioni crescenti, di quattro molecole, tipiche per la loro forma e le loro dimensioni. Quelle di metano e azoto sono sufficientemente isodia-

TABELLA 2

Sostanza A	Pressione (atm)	Frazione Clatrata x
Metano	1	0,26
	15	0,54
	25	0,65
	50	0,86
	100	1,00
Azoto	30	0,58
	70	0,81
	100	0,92
Protossido di Azoto	1	0,25 (2 val. id.)
	15	0,76
	20	0,75
	30	0,72
	38	0,49
	45	0,46
	48	0,42
	65	0,23
	70	0,25
Anidride Carbonica	20	0,67
	45	0,58
	58	0,32
	68	0,17

metriche e hanno delle dimensioni massime molto prossime al diametro di circa 4 Å della cavità quasi sferica del β -idrocchinone. Le molecole di protossido di azoto e di anidride carbonica hanno invece forma allungata con dimensioni massime sull'asse più lungo della molecola di circa 5,10 Å per CO_2 e 5,21 Å per N_2O ; esse devono

pertanto disporsi nella cavità del β -idrochinone con tale asse più lungo orientato in direzione dei centri dei due anelli esagonali di ossigeni, aventi lato di circa 2,7 Å, lungo l'asse ternario del reticolo. Le esperienze eseguite comparativamente, con la stessa concentrazione di idrochinone in alcool etilico (saturazione a 30°), con la stessa durata di raffreddamento (8 ore) tra le stesse temperature (35° → 22°) dimostrano (Tabella 2) che mentre la clatrabilità di CH₄ e N₂ aumenta regolarmente con la pressione sino a raggiungere il valore di circa una molecola clatrata a 100 atm; per N₂O e CO₂ essa aumenta fino a circa 0,75 molecole a 20-30 atm. per scendere poi a valori molto più bassi per pressioni superiori.

Mentre metano e azoto si comportano cioè conformemente alle previsioni della teoria statistica di Van der Waals e Plattecuw (6), protossido di azoto e anidride carbonica sembrano invece confermare l'osservazione di Powell (3) che per queste molecole più grosse le pressioni elevate creano nel reticolo del clatrato degli impedimenti sterici sufficienti per fare diminuire la clatrazione con l'aumentare della pressione.

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Modena.

BIBLIOGRAFIA

- (1) EVANS D. F., RICHARDS R. E., J. Chem. Soc. 3932, (1952).
- (2) PALIN D. E., POWELL H. M., J. Chem. Soc., 208, (1947).
- (3) POWELL H. M., J. Chem. Soc., 61, (1948).
- (4) EVANS D. F., RICHARDS R. E., Proc. Roy. Soc. 223, 238, (1954).
- (5) VAN DER WAALS J. H., Trans. Faraday Soc. 52, 184, (1956).
- (6) VAN DER WAALS J. H., PLATTEEUW J. C., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 75, 912, (1956).
- (7) PALIN D. E., POWELL H. M., J. Chem. Soc., 315, (1948).
- (8) POWELL H. M., J. Chem. Soc., 298, (1950).
- (9) POWELL H. M., J. Chem. Soc., 301, (1950).
- (10) POWELL H. M., J. Chem. Soc., 468, (1950).
- (11) MILIUS, Ber., 19, 999, (1886).
- (12) EVANS D. F., RICHARDS R. E., J. Chem. Soc., 3295, (1952).
- (13) BALWANT SINGH, APAR SINGH, Analytica Chimica Acta, 9, 22 (1953).

Ricerche sui complessi molecolari aromatici di AgClO_4 (*)

Molti composti aromatici danno, con diverse sostanze organiche o inorganiche, prodotti di addizione i quali sono stati variamente indicati come composti molecolari (1), composti molecolari di addizione e più recentemente come complessi molecolari (2), in considerazione del tipo di legame che unisce tra di loro le molecole che li compongono. Essi devono infatti la loro esistenza alla capacità delle molecole aromatiche di funzionare come datori di elettroni ad altre molecole che fungono da accettori secondo un'interazione del tipo acido-base di Lewis. Si comportano come datori di elettroni: idrocarburi, ammine, fenoli, nitro e alogenoderivati aromatici, e come accettori di elettroni: anidridi e cloruri di acidi, nitrili, alcoli, alogenometani, chinoni, trifenilmetano e derivati, alogeni e interalogeni, alogenuri di idrogeno e relativi acidi complessi con alogenuri di boro e alluminio, sali di argento, alogenuri di alluminio, ferro III, arsenico III, antimonio III e V, stagno IV, niobio V, tantalio V, tungsteno VI, titanio IV. Alcuni di questi complessi molecolari sono stati considerati come probabili prodotti intermedi nelle sostituzioni e trasposizioni aromatiche.

Dei complessi molecolari formati da sali di argento con idrocarburi aromatici sono noti allo stato solido soltanto quelli dati dal perclorato di argento con benzolo e toluolo: $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ e $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, definiti da A. Hill e Coll. (3) mediante lo studio degli equilibri eterogenei perclorato di argento - acqua - benzolo (o toluolo). La struttura cristallina del complesso $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ è stata determinata mediante l'analisi Fourier da R. E. Rundle e J. H. Goring (4). I complessi molecolari aromatici dell'argento sono stati oggetto, nell'ultimo decennio, di ricerche allo stato di soluzione, con misure di ripartizione o di solubilità, con spettri di assorbimento o spettri Ra-

(*) Comunicazione presentata alla Società dei Naturalisti e Matematici di Modena nell'adunanza del giorno 11 luglio 1957.

man, anche in relazione allo studio di altri complessi molecolari formati dagli idrocarburi alifatici non saturi con sali rameosi, mercurici o d'argento e con cloruri di Pt II, Fe III, Al, Zn, o con ferro carbonili (5).

L. J. Andrews e R. M. Keefer (6), misurando a 25° la solubilità di idrocarburi aromatici o loro derivati in soluzioni acquose di nitrato di argento a diverse concentrazioni, mantenute a forza ionica costante 1 N con aggiunte di nitrato potassico, hanno dimostrato l'esistenza in soluzione di almeno due complessi. Di questi essi hanno calcolato le costanti di equilibrio $K_1 = [\text{ArAg}^+] / [\text{Ar}][\text{Ag}^+]$ e $K_2 = [\text{ArAg}_2^{++}] / [\text{ArAg}^+][\text{Ag}^+]$ dalla intercetta sulle ordinate ($\rightarrow K_1$) e dalla pendenza ($\rightarrow K_1K_2$) della retta ottenuta ponendo sulle ordinate, in funzione della concentrazione $[\text{Ag}^+]$, i valori di una terza costante data dall'espressione:

$$K = K_1 + K_1K_2 [\text{Ag}^+] = [\text{Ar}_c] / \{ [\text{Ag}_t^+] - [\text{Ar}_c] - [\text{ArAg}_2^{++}] \} [\text{Ar}]$$

in cui $[\text{ArAg}_2^{++}]$ viene trascurato come termine additivo molto piccolo e le altre concentrazioni rappresentano rispettivamente:

$[\text{Ar}_t]$ = conc. totale dell'idrocarburo presente in soluzione,

$[\text{Ar}]$ = conc. dell'idrocarburo non complessato, assunta come uguale a quella dell'idrocarburo nella soluzione 1N di KNO_3 ,

$[\text{Ar}_c]$ = $[\text{Ar}_t] - [\text{Ar}]$ = conc. dell'idrocarburo complessato,

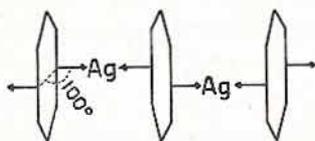
$[\text{Ag}_t^+]$ = conc. totale dello ione argento, complessato e non complessato.

L'attendibilità dei valori di queste costanti, e in particolare della K_2 , dipende dal verificarsi di alcuni assunti riguardanti il comportamento delle specie ioniche e molecolari presenti nelle soluzioni, e cioè che: a) la concentrazione della sostanza aromatica non complessata sia la stessa in soluzioni della stessa forza; b) l'attività della sostanza aromatica non complessata sia la stessa in tutte le soluzioni impiegate; c) i coefficienti di attività dei due ioni a carica unitaria Ag^+ e ArAg^+ siano uguali. Misure spettrofotometriche effettuate da R. M. Keefer e L. J. Andrews (7), a integrazione delle misure di solubilità del toluolo in soluzioni acquose di nitrato di argento, sembrano offrire una prova ragionevolmente buona che i valori di K_2 ottenuti col metodo indicato, e che sono sempre molto piccoli rispetto a quelli delle K_1 , possono essere considerati come rappresentativi della formazione del complesso ArAg_2^{++} .

C. Golumbic e S. Weller (8) hanno determinato, con misure di ripartizione, le costanti di argentazione dei cresoli e di ammine aromatiche. In soluzione equimolecolare, a forza ionica costante, di alcool metilico e acqua, usata per aumentare la solubilità degli idrocarburi a più alto peso molecolare, R. E. Kofahl e H. I. Lucas (9) hanno determinato, col metodo di Andrews e Keefer, le costanti di argentazione K_1 e K_2 per ventidue idrocarburi contenenti le strutture del benz(a)-antracene e del benz(e)-fenantrene. Le costanti K_1 , che danno una misura del carattere nucleofilo relativo di questi idrocarburi, mostrano una buona correlazione col loro potere cancerigeno relativo, nel topo, e con le proprietà elettroniche (energia di polarizzazione e carica elettronica totale) calcolate coi metodi della quantomeccanica per il legame C-C dell'idrocarburo a cui presumibilmente è legato lo ione argento in questi complessi.

Nello stesso solvente misto usata da Kofahl e Lucas, N. Ogimachi, L. J. Andrews e R. M. Keefer (10) hanno determinato le costanti di argentazione di diversi polialchilbenzoli, poco solubili in soluzioni acquose, dimostrando che la stabilità di questi complessi molecolari di argento dipende dagli effetti induttivi dei sostituenti alchilici che aumentano il carattere nucleofilo dell'anello aromatico, ma a cui si oppongono gli impedimenti sterici che i gruppi alchilici creano alla coordinazione dello ione argento.

Il legame tra l'anello aromatico, datore di elettroni π , e lo ione argento, accettore di elettroni, verrebbe stabilizzato dalla risonanza tra una forma non legata (Ar, Ag^+) e una forma legata ($Ar^+ - Ag$): questo comporterebbe una direzionalità del legame nello spazio con lo ione argento situato, nel complesso del benzolo, approssimativamente sulla normale al piano dell'anello benzenico che passa per il centro di un legame carbonio-carbonio. Tale disposizione, prevista teoricamente da Mulliken (11) è confermata dalla struttura cristallina del complesso $AgClO_4 \cdot C_6H_6$ determinata da Rundle e Goring (4). Da essa risulta che il complesso solido col benzolo ha la costituzione di un polimero n:n in cui piani alternati di anelli benzenici e di molecole $AgClO_4$ sono tra di loro legati, per effetto della bicoordinazione degli ioni Ag^+ , secondo lo schema:



Poichè di questa interessante classe di complessi soltanto due sono finora noti allo stato solido (3) abbiamo iniziato delle ricerche sistematiche sulla loro preparazione, adoperando il perclorato di argento per la sua elevata solubilità negli idrocarburi aromatici liquidi e per il basso potere deformante dello ione perclorico. A causa della elevatissima igroscopicità di questo sale e dei complessi da noi isolati, hanno dovuto essere messe a punto alcune tecniche di manipolazione che verranno a suo tempo descritte. Tutte le esperienze sono state eseguite in atmosfera accuratamente disidratata su P_2O_5 , usando $AgClO_4$ essiccato fino a peso costante su P_2O_5 a 115° , e prodotti della più alta purezza opportunamente anidrificati. La presenza di tracce di umidità comporta infatti o la impossibilità di isolamento dei complessi da noi studiati o l'ottenimento di dati analitici difficilmente interpretabili. I seguenti metodi preparativi ed analitici sono stati usati per i diversi idrocarburi studiati.

Nel caso di idrocarburi aromatici solidi abbastanza solubili in benzolo, come la naftalina, si satura alternativamente il benzolo con perclorato di argento (che ha in questo solvente a 25° e allo stato puro una solubilità del 5% in peso sulla soluzione) e con l'idrocarburo solido finchè questo sia presente come corpo di fondo. Si filtra e si raffredda la soluzione o la si diluisce con ligroina fino a precipitazione del complesso aromatico del perclorato di argento. Se la soluzione è sufficientemente concentrata in idrocarburo solido non si ha precipitazione del complesso $AgClO_4 \cdot C_6H_6$. Sono stati preparati, in soluzione benzenica, i complessi aromatici della naftalina (2:1), del fenantrene (1:2), e della β -metilnaftalina (1:1).

Qualora invece l'idrocarburo aromatico solido sia poco solubile in benzolo, come l'antracene, è preferibile usare come solvente del perclorato di argento il toluolo (in cui esso ha a 25° e allo stato puro una solubilità del 50,3%) operando però al di sopra della temperatura di decomposizione del complesso $AgClO_4 \cdot C_7H_8$ ($25^\circ C.$) in modo da evitare, anche per piccole concentrazioni dell'idrocarburo solido, la precipitazione del complesso del toluolo.

L'identificazione dei complessi di naftalina e di fenantrene, che dopo filtrazione non possono essere lavati con ligroina senza decomposizione, è stata fatta col metodo di estrapolazione di Schreinemakers analizzando il solido umido e diverse soluzioni con esso in equilibrio, per il loro contenuto di perclorato di argento e di idrocarburo solido. Per la β -metilnaftalina e l'antracene è stata possibile l'analisi diretta sul solido secco. Il perclorato di argento, estratto con

sbattimento in acqua, veniva titolato volumetricamente; l'idrocarburo aromatico solido veniva isolato e portato a secco da solo (antracene e fenantrene) o dopo aggiunta di una quantità pesata di acido picrico (naftalina e β -metilnaftalina) e pesato. L'antracene dà, partendo da soluzioni a diversi rapporti antracene/perclorato di argento (indicati in tabella con A/Ag), due composti (2:1 e 1:1) ben distinti sia analiticamente sia morfologicamente.

Gli idrocarburi liquidi, saturati con perclorato di argento, danno i corrispondenti complessi per precipitazione con ligroina o per cristallizzazione, in seguito a raffreddamento o a evaporazione della soluzione. Sono stati ottenuti i complessi di α -metilnaftalina (1:1) per precipitazione, o-xilolo (1:2) per precipitazione e cristallizzazione; il m-xilolo dà due diversi complessi, uno ottenibile per cristallizzazione (1:2) e l'altro per precipitazione con ligroina (1:1). Essi possono essere filtrati e analizzati allo stato secco, dopo evaporazione del solvente senza subire decomposizione. Il complesso di p-xilolo (1:2) ottenuto per cristallizzazione non può essere essiccato senza decomposizione ed è stato identificato partendo dal composto umido e determinando isotermicamente e a intervalli di tempo misurati la perdita di peso dovuta a evaporazione del solvente, prima di quello adsorbito e poi di quello combinato. La composizione del complesso è data dalla intersezione della retta corrispondente alla evaporazione del solvente adsorbito con la curva corrispondente alla perdita di solvente per decomposizione dei cristalli. Per i complessi degli idrocarburi liquidi è stato determinato soltanto il perclorato di argento volumetricamente.

La composizione di tutti i complessi da noi isolati è data nella tabella 1, riportando tra parentesi i valori ottenuti graficamente, col metodo di Schreinemakers per naftalina e fenantrene o con quello della evaporazione isoterma per il p-xilolo.

I complessi da noi preparati, come mostrano le micrografie riportate nelle figure 1-12, utilizzabili per una loro identificazione morfologica, sono tutti ben cristallizzabili, anche in grossi cristalli, per lo più con abito tabulare o prismatico. Il complesso 2AgClO_4 . antracene forma invece caratteristici, lunghi e sottili aghi a disposizione raggiata. I cristalli dei complessi 2:1 della naftalina e dell'antracene hanno, in massa, colorazione giallognola, più intensa per il complesso di antracene. Quello di fenantrene ha invece colorazione giallo-verdognola. I cristalli di tutti i complessi sono molto igroscopici e, per esposizione alla luce, liberano più o meno rapidamente argento metallico,

TABELLA I

R I S U L T A T I A N A L I T I C I

Ar	Metodo di preparazione (*)	% trovato		% calcolato		Rapporto AgClO ₄ : Ar
		AgClO ₄	Ar	AgClO ₄	Ar	
Naftalina	precip. e crist.	(76,14)		76,39		2 : 1
Fenantrene	precip. e crist.	(36,23)		36,77		1 : 2
Antracene	precip. (A/Ag = 2,5 - 4,5)	70,92	29,76	69,94	30,06	2 : 1
	precip. (A/Ag = 4,5 - 7,5)	52,81	46,24			
	precip. (A/Ag = 14 - 15)	52,98	45,80	53,77	46,23	1 : 1
β Metilnaftalina	precip.	59,37	40,90	59,32	40,68	1 : 1
α Metilnaftalina	precip.	59,18		59,32		1 : 1
o-Xilolo	precip. e crist.	49,43		49,41		1 : 2
m-Xilolo	precip.	65,98		66,14		1 : 1
	crist.	49,56		49,41		1 : 2
p-Xilolo	crist.	(49,20)		49,41		1 : 2

(*) precip. = cristalli ottenuti per precipitazione con ligroina.

crist. = cristalli ottenuti per cristallizzazione diretta dalla soluzione in benzolo o toluolo.

A/Ag = rapporto concentrazioni in peso Antracene/AgClO₄ nelle soluzioni da cui è stato precipitato con ligroina il composto di antracene.

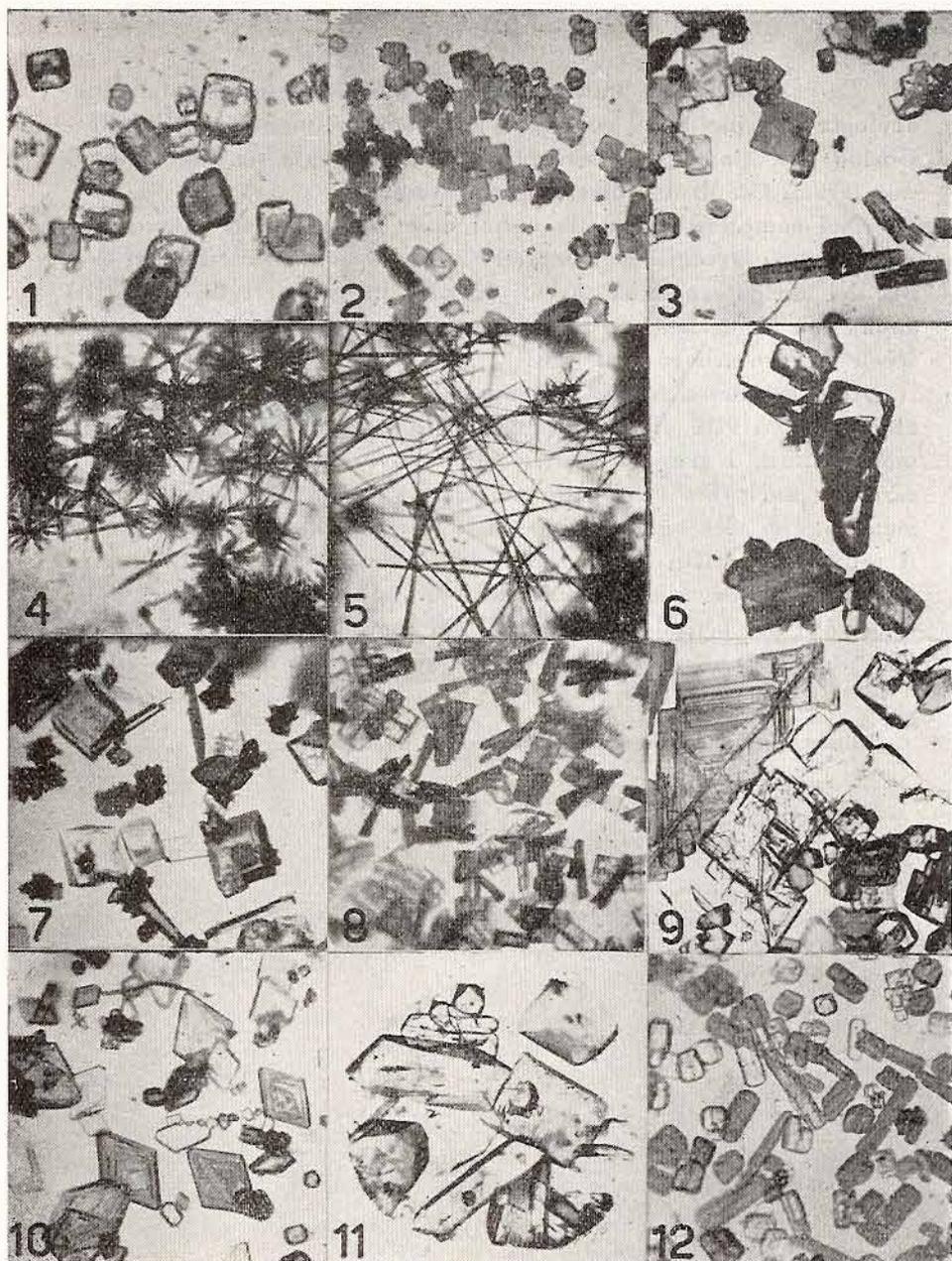


Fig. 1-12 — Complessi molecolari AgClO_4 ; Idrocarburi aromatici

- | | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 1. Benzolo (1:1) | 2. Naftalina (2:1) | 3. Fenantrene (1:2) |
| 4. Antracene (2:1) | 5. Antracene (2:1) | 6. Antracene (1:1) |
| 7. β -Metilnaftalina (1:1) | 8. α -Metilnaftalina (1:1) | 9. o-Xilolo (1:2) |
| 10. m-Xilolo (1:1) | 11. m-Xilolo (1:2) | 12. p-Xilolo (1:2) |

La costituzione di questi complessi può essere interpretata, per analogia con quella del complesso del benzolo stabilita da Rundle e Goring (4), ammettendo che ciascun ione argento sia coordinato a due legami C-C di due diversi anelli aromatici.

Nei complessi 2:1 della naftalina e dell'antracene tale coordinazione può avvenire sui legami Carbonio-Carbonio 1-2, 3-4, 5-6, 7-8, del nucleo aromatico, aventi un più alto carattere di doppio legame, con formazione di un polimero $2n:n$, a piani alternati di molecole di idrocarburo e di AgClO_4 .

Nel complesso $\text{AgClO}_4 \cdot 2$ Fenantrene l'argento può essere legato alle posizioni 9-10 di due molecole di fenantrene. Negli idrocarburi metil sostituiti i gruppi metilici, pur aumentando induttivamente il carattere nucleofilo dell'anello aromatico, creano però degli impedimenti sterici alla coordinazione dell'argento sufficienti a diminuire il rapporto AgClO_4 : Idrocarburo dal valore 2:1 della naftalina al valore di 1:1 osservati nei complessi di α - e β -metilnaftalina, e dal valore 1:1 per benzolo e toluolo (il cui complesso è però già decomponibile a 25°) al valore 1:2 osservati nei complessi di o- m- p- xilolo.

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Modena.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PFEIFFER P., *Organische Molekülverbindungen*. II Ed. Ferdinand Enke. Stuttgart (1927).
- (2) ANDREWS L. J., *Chem. Rev.*, *54*, 713 (1954).
- (3) HILL A., *J.A.C.S.*, *44*, 1163 (1922); HILL A., MILLER F.W., *J.A.C.S.*, *47*, 2702 (1925).
- (4) RUNDLE R. E., GORING J. H., *J.A.C.S.*, *72*, 5337 (1950).
- (5) WINSTEIN S., LUCAS H. J., *J.A.C.S.*, *60*, 836 (1938).
- (6) ANDREWS L. J., KEEFER R. M., *J.A.C.S.*, *71*, 3644 (1949); *72*, 3113, 5034 (1950).
- (7) KEEFER R. M., ANDREWS L. J., *J.A.C.S.*, *74*, 640 (1952).
- (8) GOLUMBIC C., WELLER S., *J.A.C.S.*, *74*, 3739 (1952); GOLUMBIC C., *J.A.C.S.*, *24*, 5777 (1952).
- (9) KOFAHL R. E., LUCAS H. J., *J.A.C.S.*, *76*, 3931 (1954).
- (10) OGIMACHI N., ANDREWS L. J., KEEFER R. M., *J.A.C.S.*, *78*, 2210 (1956).
- (11) MULLIKEN R. S., *J.A.C.S.*, *74*, 811 (1952); *J. phys. chem.*, *56*, 801 (1952); *J. chim. phys.*, *51*, 341 (1954); *Rec. Trav. chim. Pays Bas*, *75*, 845 (1956).

Azione della luce sull'attività fenolasi

La colorazione prodotta sul fenolo comune dall'azione della fenolasi estratta dai germi di grano secondo la tecnica di D. Garilli (1) è stata studiata da vari Autori (Pieper (2), Hermann (3), Snell e Pfuhl (4) ed applicata da Dutkiewicz - Myczinska e Valette (5), Pergher (6), e da Garilli e Guerzi (7) per la selezione dei grani.

Tale colorazione fu attribuita da Bertrand (8) all'azione della tirosinasi sui liquidi di estrazione, contrariamente a quanto asseriva Hermann (l.c.) che spiegava la colorazione con la formazione di un colorante rosso fenantrenico a partire dall'acido fenico ed ammoniacca in presenza di un sale di un metallo pesante presente nella cariosside del grano.

D. Garilli studiò tale colorazione come prodotto di una attività enzimatica agente specificatamente sul fenolo comune con formazione di corpi chinonici, uno dei quali a carattere acido, colorato in rosso bruno ed insolubile in acqua acida per acido solforico.

Data la natura enzimatica della reazione si è voluto vedere con questa ricerca quale influenza veniva ad esercitare la luce a varie lunghezze d'onda sul sistema reagente. Il sistema substrato-enzima posto nella camera termostatica è stato esaminato, a fine reazione, determinando il pigmento colorato formatosi a mezzo di uno spettrofotometro Pulfrich - Zeiss. I K_a trovati hanno dimostrato che la reazione enzimatica assume valori diversi per il variare della lunghezza d'onda della sorgente luminosa; la quale cosa sta ad indicare che la reazione enzimatica è fotosensibilizzata dalla sorgente luminosa.

Il lavoro sperimentale tratta della preparazione e purificazione dell'autolisato di cusca di grano e dell'azione della luce sul sistema fenolasi - fenolo in presenza di una soluzione tampone.

Preparazione e purificazione dell'enzima:

I preparati enzimatici sono stati ottenuti sospendendo g. 20 di crusca di grano Quaderna in 200 cc. di acqua distillata, aggiunta di

1 cc. di toluolo. La sospensione posta in termostato a 30-40°C. per la durata di 24 ore ha dato un autolisato grezzo colorato in giallo ambra, che è stato stabilizzato e purificato per filtrazione con filtro a silice G₄ ricoperto di uno strato sottile di carbone animale portante superiormente uno strato di 10 mm di allumina C γ maturata per oltre 3 anni.

L'autolisato così ottenuto è risultato limpido e si è potuto conservare per qualche giorno in ghiacciaia senza notevoli alterazioni. (1 cc dà mg. 0,1 di residuo secco).

Prova enzimatica:

La prova enzimatica è stata fatta ponendo l'eluito in presenza di una soluzione di fenolo comune all'1% e di una soluzione tampone fosfatica a pH 7,2.

Il sistema posto a reagire è risultato formato

per la serie A da:

autolisato di crusca di frumento	cc. 4
soluzione all'1% di fenolo comune	cc. 4
soluzione tampone a pH 7,2	cc. 4
acqua distillata	cc. 4
toluolo gocce 3;	

e per la serie B da:

autolisato di crusca di frumento	cc. 4
soluzione all'1% di fenolo comune	cc. 8
soluzione tampone a pH 7,2	cc. 4
acqua	cc. —
toluolo gocce 3	

Le prove delle due serie sono state poste contemporaneamente in bevutine di vetro neutro tenute, per la durata di ore 6, a temperatura costante, in un termostato cilindrico.

Il termostato è costituito da un corpo cilindrico metallico lungo cm. 80 portante da una parte un cono con il sistema di illuminazione e dall'altra una calotta di vetro sferica, schermata oppure no a seconda che la prova in oggetto fosse a luce di una determinata lunghezza d'onda o alla luce bianca diffusa. Nell'estremità opposta al

cono, e precisamente all'inizio del corpo cilindrico, il termostato porta una piastra in rame cava per la circolazione dell'acqua. Su questa piastra sono state poste le bevutine per le prove di attività. Alla base del cono uno schermo assicura la diffusione uniforme della sorgente luminosa.

Al termine della reazione i liquidi reagenti sono stati portati a volume di cc. 20 e su una parte aliquota è stato determinato il coefficiente di assorbimento K usando bacinelle a pareti parallele dello spessore di mm. 20 e inserendo nello spettrofotometro Pulfrich-Zeiss il filtro S_{43} . La differenza ($K_n = K_e - K_b$) fra il coefficiente di assorbimento della soluzione enzimatica K_e e quello relativo alla prova in bianco K_b senza substrato, riferita ad uno spessore di liquido pari a 10 mm, misura il pigmento formatosi dal fenolo per azione della fenolasi, e quindi l'attività enzimatica. Dividendo i K_n ottenuti nelle varie prove con il K_b ottenuto per la prova condotta all'oscuro si avranno gli indici di attivazione enzimatica per le varie luci.

Le esperienze sono state condotte sottoponendo la fenolasi all'azione determinata:

- a) in assenza di radiazioni luminose,
- b) dalla luce normale diurna bianca diffusa (spettro continuo),
- c) dalla luce bianca di una lampada al tungsteno da 100 W con un massimo a 7500 \AA ,
- d) dalla luce gialla di sodio con un massimo a 5890 \AA ,
- e) dalla luce di Wood a 3655 \AA .

La intensità luminosa è risultata uniformemente distribuita sulla sezione delle bevutine e la sorgente delle luci a varie lunghezze d'onda è risultata alla distanza di m. 1 dalla prova in esame.

La temperatura per queste prove è stata di 27°C e la durata della reazione di 21.600 secondi.

I dati riportati nella tabella seguente si riferiscono alle due serie di esperienze A e B condotte in parallelo alle prove in bianco ed aventi lo scopo di mettere in evidenza, quanto più possibile, la eventuale azione fotochimica della luce sul sistema normale e in un sistema discosto dalla norma (serie B).

Essi, sebbene abbiano un carattere orientativo, dato che non sono state effettuate le misure dell'energia raggiante relativa al-

l'esposizione con le varie sorgenti luminose, stanno ad indicare che vi è una sensibile fotoattivazione sul sistema fenolo-fenolasi.

Sorgente luminosa	SISTEMA IN ESAME			
	Serie A		Serie B	
	Ka	I. attività	Ka	I. attività
Luce bianca diurna diffusa ordinaria.	0,638	1,121	0,409	0,718
Buio	0,569	1,000	0,377	0,672
Luce del sodio 5890 Å	0,552	0,970	0,367	0,644
Luce bianca con filamento di tungsteno.	0,658	1,156	0,412	0,724
Luce di Wood 3655 Å	0,656	1,152	0,421	0,739

Conclusioni:

Dalle due serie di esperienze si conclude quindi che:
la reazione enzimatica fenolasi-fenolo è fotosensibilizzata dalla luce.

Modena 11 luglio 1957.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GARILLI D. - « *Atti della Soc. Nat. e Mat. di Modena* », LXXV, anno 1944.
- (2) PIEPER - *Ein Mittel zur Unterscheidung von Weizensorten am Korn*. « *Deut. Landw. Presse* », 49, p. 438, 1922.
- (3) HERMANN W. - *Die Unterscheidung von Weizensorten durch Phenolfärbung der Samen*. « *Kuhn Archiv.* », Bd. 19, 1928; und *Dissertation Halle*, 1924.
- (4) SNELL K. e PFUHL J. Fr. - *Beitrag zur Morphologie und Systematik der Weizensorten*. « *Mitt aus d. Biol. Reichsanstalt f. Landw. u. Forstwirtschaft* », H. 39 März, 1930.
- (5) DUTKIEWICZ-MYCZINSKA - *La manière de discerner les variétés du froment par la coloration des graines à l'aide du phénol*. « *Roczniki Nauk. Rolniczych i Lesnych* », T. XXIII, 1930.
- (6) PERCHER N. - *Classificazione dei grani con il trattamento all'acido fenico*. « *Italia agricola* », 79, 5, 1939.
- (7) GARILLI D. e GUERZI E. - *Determinazione fotometrica del pigmento colorato dei grani trattati al fenolo*. « *Società produttori sementi* », Bologna, n. 17, 1941.
- (8) BERTRAND G. e MUTTERMILCH - « *G. R. Acad. Sc.* », 144-18, p. 1285, 1908.

Eliminazione urinaria di aldosterone in soggetti sottoposti ad intervento operatorio

L'isolamento dell'aldosterone (1), ormone mineral-corticoide della corteccia surrenale, ha aperto nuove prospettive per la ricerca endocrinologica, in particolare in quei soggetti nei quali l'intervento surrenalico è la causa degli squilibri idrosalini. Da anni è stata documentata la modificazione ionica specifica negli individui sottoposti ad intervento chirurgico, modificazione particolarmente rivolta nel senso di un aumento del sodio nel sangue e di una eliminazione di potassio con le urine e con il sudore.

Llaurado (2), usando il metodo biologico, riscontrò un netto aumento di escrezione di «sodium-retaining factor (SRF)» in individui sottoposti ad intervento chirurgico e tale aumento persisteva per alcuni giorni con relazione lineare tra i livelli escretori di SRF ed il log. del rapporto Na-K dell'urina. In seguito, lo stesso Llaurado in collaborazione con Neher e Wettstein (3) ha, con metodo fisico-chimico messo a punto da questi due ultimi AA. (4), isolato ed identificato l'aldosterone in 80 frazioni (riunite in unico campione) di urine raccolte da 43 pazienti nei primi quattro giorni dopo l'intervento chirurgico. L'estratto totale di queste urine conteneva circa 600 µg di aldosterone, mentre il contenuto medio di ormone di ogni campione delle 24^h risultava essere di circa 8 µg.

PARTE SPERIMENTALE

La nostra indagine è stata effettuata su 15 pazienti ricoverati presso la Clinica Chirurgica della Università di Modena. L'aldosterone è stato determinato prima e dopo l'intervento chirurgico e la

(*) AA. in ordine alfabetico.

determinazione eseguita giornalmente per un periodo di tempo variabile da 5 a 29 giorni.

La tecnica usata è quella messa a punto da Neher e Wettstein, da noi (5) applicata anche in ricerche condotte su pazienti della età pediatrica. Il metodo, in breve, consiste nell'estrarre ripetutamente con cloroformio l'aldosterone dalle urine delle 24^h per agitazione meccanica, distillando successivamente il solvente a pressione ridotta. Il residuo viene sottoposto ad una prima ripartizione cromatografica su carta Whatman n. 1, precedentemente lavata in estrattore Soxhlet con metanolo e cloroformio ed immersa poco prima dell'impiego in soluzione acetonica di formamide al 30%. Per lo sviluppo del cromatogramma si impiega, sia come fase mobile che come fissa, cloroformio saturo di formamide.

L'aldosterone viene rivelato in luce di Wood dopo 12-15 ore di essiccamento al buio ed a temperatura ambiente. Si ritaglia la porzione di carta che lo tiene adsorbito e quindi si estrae nuovamente a temperatura ambiente l'aldosterone con metanolo acquoso al 20%. Evaporato il metanolo nel vuoto, la soluzione acquosa viene estratta con cloroformio; anche quest'ultimo solvente viene distillato a secco nel vuoto ed il residuo, che deve pesare mg 0,5-4, sciolto in metanolo-cloroformio (1:1), viene ricromatografato su carta Whatman n. 1 in vasca termostattizzata a 40°C, usando come solvente la fase organica del sistema C di Bush e, per saturare l'ambiente, sia la fase acquosa che quella organica.

L'aldosterone viene successivamente fatto reagire con soluzione alcalina di blu di tetrazolio ed il cromatogramma, dopo essiccamento a 90°C, si esamina alla luce di Wood (fluorescenza gialla dell'aldosterone).

Allo scopo di poter effettuare una valutazione semiquantitativa dell'ormone presente nelle urine, si portano quantità scalari di idrocortisone su strisce di carta Whatman n. 1, che vengono sviluppate nel sistema C di Bush, quindi trattate con blu di tetrazolio e confrontate sotto luce di Wood con le strisce contenenti l'aldosterone: anche l'idrocortisone presenta fluorescenza gialla.

Riportiamo in tabella 1 valori di aldosterone ottenuti prima e dopo intervento operatorio dei pazienti:

N°	Nome	Età (anni)	Sesso	Prelievi n°	Giorno e mese	Urine ml/24 ^h	Aldosterone µg	Osservazioni	
1	B.G.C	16	m.	1	7-10	1480	10	Gozzo normometabolico	
				2	8-10	1200	50		
				3	10-10	950	35		
				4	13-10			Tiroidectomia subtotale	
				4	14-10	680	35		
				5	15-10	600	40		
				6	16-10	1700	35		
				7	17-10	2350	60		
				8	18-10	1870	20		
				9	19-10	1500	15		
				10	20-10	1650	17		
11	21-10	2200	35						
2	G.E.	33	f.	1	11-10	800	2	Appendicite cronica Appendicectomia	
				2	12-10	500	4		
				3	13-10	550	4		
				4	14-10	500	4		
				5	15-10	450	15		
				6	16-10	550	4		
				7	17-10	600	4		
				8	18-10	790	8		
				9	19-10	1000	4		
				1	12-10	550	4		Colecistite calcicola
				2	13-10	450	10		
3	15-10	1025	25	Colecistectomia					
4	20-10								
4	21-10	650	15						
5	22-10	1050	25						
6	23-10	1750	45						
7	24-10	1540	25						
8	25-10	650	12						
9	26-10	680	8						
10	27-10	680	4						
11	28-10	700	4						
12	29-10	800	4						
4	N.E.	69	f.	1	11-10	980	10	Carcinoma gastrico	
				2	12-10	900	20		
				3	13-10	1100	20		
				4	16-10			Resez. gastroduodenale	
				4	18-10	450	40		
				5	19-10	800	25		
				6	20-10	2050	30		
				7	21-10	700	10		
				8	22-10	400	10		
				9	23-10	1750	18		
				10	24-10	1150	10		
5	S.L.	31	f.	1	13-10	750	4	Adenoma di Plummer	
				2	14-10	700	5		
				3	17-10	630	7		
				4	18-10			Tiroidectomia subtotale	
				4	19-10	400	5		
				5	20-10	1250	8		
				6	21-10	1100	17		
				7	22-10	700	15		
				8	23-10	930	4		
9	24-10	950	4						

N°	Nome	Età (anni)	Sesso	Prelievi n°	Giorno e mese	Urine ml/24 ^h	Aldosterone µg	Osservazioni			
6	S.G.	32	m.	1	3-11	700	2	Basedow grave			
				2	4-11	750	4				
				3	5-11	1950	8				
				4	6-11	2000	5				
				5	7-11	1250	4				
				6	8-11	4000	5				
								20-12			Emitiroidectomia
				5b	21-12	900	4				
				6b	22-12	1200	8				
				7	23-12	3000	15				
				8	24-12	3750	8				
				9	25-12	2300	10				
				10	26-12	3600	8				
7	M.I.	37	m.	11	27-12	1725	4				
				12	28-12	2270	5				
				13	29-12	1950	4				
				1	20-10	2580	13	Ulcera duodenale			
				2	21-10	1680	8				
				3	22-10	2100	42	Resez. gastroduodenale			
				4	24-10	540	15				
				5	25-10	530	8				
				6	26-10	830	8				
				7	27-10	1530	11				
				8	28-10	1730	7				
8	S.C.	51	f.	9	29-10	1000	4				
				10	30-10	1000	4				
				11	31-10	800	4				
				1	24-10	1200	12	Appendicite acuta			
				2	25-10	900	10	Appendicectomia			
				3	26-10	500	15				
				4	27-10	900	20				
				5	28-10	900	30				
				6	29-10	680	30				
				7	30-10	800	30				
				8	31-10	1750	13				
9	B.A.	31	f.	1	7-10	1000	2	Colecistite calcolosa			
				2	8-10	1850	4	Colecistectomia			
					9-10						
				3	10-10	750	2				
				4	11-10	820	2				
				5	12-10	2400	24				
				6	13-10	1050	4				
				7	14-10	650	4				
				8	15-10	450	8				
				10	S.S.	15	f.	1	22-9	800	5
2	23-9	950	15					Emitiroidectomia dx			
	25-9										
3	26-9	580	30								
4	27-9	470	25								
5	28-9	350	25								
6	29-9	750	15								
7	30-9	940	15								
8	1-10	1050	15								
9	2-10	850	7								

N°	Nome	Età (anni)	Sesso	Prelievi n°	Giorno e mese	Urine ml/24 ^h	Aldosterone μ g	Osservazioni	
11	C.M.	30	f.	1	23-9	880	10	Basedow lieve	
				2	25-9	1200	30		
				3	26-9			Emitiroidectomia sn	
				4	27-9	430	2		
				5	28-9	440	4		
12	V.G.	37	f.	1	7-10	940	2	Basedow medio	
				2	8-10	1000	2		
				3	9-10			Emitiroidectomia dx	
				4	11-10	750	8		
				5	12-10	1000	2		
				6	13-10	1450	22		
				7	14-10	1200	4		
				8	15-10	830	8		
				9	16-10	750	4		
13	V.N.	34	f.	1	17-10	900	4	Adenocarcinoma Mastectomia dx	
				2	24-10	1600	5		
				3	25-10	1170	4		
				4	26-10	1050	10		
				5	27-10	900	20		
				6	28-10	730	15		
				7	29-10	1200	10		
				8	30-10	1100	15		
				9	31-10	900	2		
14	T.E.	44	f.	1	1-11	950	10	Neoplasia gastrica	
				2	2-11	1250	30		
				3	3-11	1150	4		
				4	4-11	550	4		
				5	5-11	1100	20		Resez. gastroduodenale
				6	6-11	800	10		
				7	7-11	520	2		
				8	8-11	950	2		
				9	9-11	600	15		
				10	10-11	650	18		
				11	11-11	800	18		
				12	12-11	900	25		Morbo di Cushing
				13	1-10	4775	50		
15	V.E.	44	f.	1	3-10	2950	30	Surrenectomia sn.	
				2	25-10	2300	80		
				3	26-10	2170	110		
				4	27-10	2100	75		
				5	28-10	2000	70		
				6	29-10	1800	63		
				7	30-10	630	35		
				8	31-10	800	25		
				9	1-11	1450	36		
				10	2-11	3000	75		
				11	3-11	4000	60		
				12	4-11	3300	16		
				13	5-11	1600	22		
				14	6-11	2000	50		
				15	7-11	2200	45		
				16	8-11	2050	10		
				17	20-11	1350	7		
				18	21-11	1700	7		

N°	Nome	(età anni)	Sesso	Prelievi n°	Giorno e mese	Urine ml/24 ^h	Aldosterone µg	Osservazioni
15	V.E.	44	f.	20	26-11	1300	2	Surrenectomia dx.
					5-12			
				21	6-12	550		
				22	7-12	1050		
				23	8-12	1450		
				24	9-12	2200		
				25	10-12	2950	0	
				26	11-12	2050		
				27	12-12	1150		
				28	20-12	770		
	29	22-12	650					

Dall'osservazione dei dati si rileva in genere un certo aumento dell'aldosterone nell'urina delle 24^h dell'individuo sottoposto a trauma chirurgico. Di particolare interesse ci sembra il caso n. 15, poichè il livello urinario di aldosterone è andato invece diminuendo in seguito ad asportazione del surrene sinistro; l'emisurrenalectomia destra ha infine determinato in tale individuo la completa scomparsa di questo ormone nell'urina stessa.

RIASSUNTO

Il metodo di Neher e Wettstein per la determinazione semiquantitativa dell'aldosterone è stato applicato all'esame di urine provenienti da pazienti prima e dopo intervento chirurgico.

Modena, Istituto di Chimica Farmaceutica della Università, 9 ottobre 1957.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SIMPSON S. A., TAYT J. F., WETTSTEIN A., NEHER R., v. EUW I. e REICHSTEIN T., *Exp.*, 9, 353 (1953); SIMPSON S. A., TAYT J. F., WETTSTEIN A., NEHER R., v. EUW J., SCHINDLER O. e REICHSTEIN T., *Helv. Chim. Acta*, 37, 1163 (1954); *Exp.* 10, 132 (1954).
- (2) LLURADO J. G., *Lancet*, 268, 1295 (1955).
- (3) WETTSTEIN A., NEHER R. e LLURADO J. G., *Proc. Univ. Otago Med. Sch.*, 34, 7 (1956).
- (4) NEHER R. e WETTSTEIN A., *Acta Endocrinol.*, 18, 386 (1955); *Clin. Investig.*, 35, 500 (1956).
- (5) OLIVI O., RAMENCHI M., COPPINI D., MONTORSI M. e SPADA A., *Minerva Medica*, 48, 2411 e 2543 (1957).

Determinazione qualitativa di gruppi fenolici in posizione orto e vicinale nei flavoni in soluzione e sulle macchie cromatografiche

L'importanza di reazioni che, su micro-scala, possano svelare la presenza di determinate strutture è evidente soprattutto nei casi in cui la separazione cromatografica porta all'isolamento di sostanze pure in quantità piccolissime.

La reazione di polifenoli con sali ferrosi a pH controllato è stata studiata, in forma qualitativa e quantitativa, da A. L. Kursanow (1) che si serviva, come reattivo, di una miscela di solfato ferroso anidro e di sale di Rochelle (1:5). Più tardi L. H. Briggs e R. H. Locker (2) e Seshadri e coll. (3) impiegarono soluzioni acquose di cloruro ferrico per studiare la reazione dei prodotti flavonici contenenti vari gruppi fenolici nella molecola. Fu così chiarito che danno reazione positiva (colorazione verde oliva-bruno) i prodotti che hanno gruppi ossidrili non sostituiti in posizione 3, 5, 8, mentre non reagiscono gli ossidrili in 6, 7, 4'.

S. Soloway e S. H. Wilen (4) hanno studiato le condizioni necessarie perchè si abbia sviluppo del colore aggiungendo, ad una soluzione di un fenolo, qualche goccia di soluzione di cloruro ferrico. È stato stabilito da questi AA. che la reazione dipende dalle concentrazioni reciproche di sostanza e di reattivo, dal pH della soluzione, dal solvente usato ed è stato anche definito che la colorazione non è da attribuirsi alla formazione di un prodotto di ossidazione, ma di un sale complesso o, in molti casi, di un chelato.

Più recentemente, L. Hörhammer e K. H. Müller (5) hanno applicato la reazione con cloruro ferrico alla determinazione di aggrupamenti orto-diossi nel fenile laterale di prodotti flavonici agendo

(1) *Biokhimija*, 14, 467, 1949, citato da C. A., 44, 978 b, 1950.

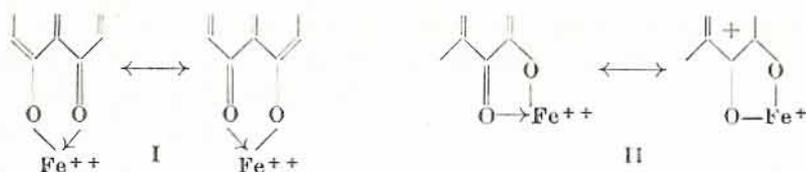
(2) *J. Chem. Soc.*, 3138, 1951.

(3) T. R. SESHADRI e S. VARADARAJAN, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 35, 7581, 1952.

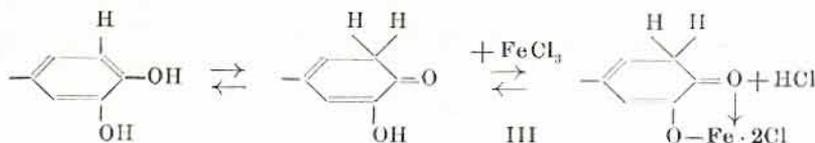
(4) *Anal. Chem.*, 24, 979, 1952.

(5) *Arch. Pharm.*, 287, 376, 1954.

su soluzioni di flavoni ridotte con magnesio e acido cloridrico concentrato. Nei prodotti di riduzione manca la possibilità che gli aggruppamenti peri e orto al C_4 reagiscano con lo ione ferrico dando, nel caso di β -enoli (5-ossiflavoni), chelati ad anello esatomico (I) (6) e, nel caso di orto-enoli (3-ossiflavoni), chelati ad anello pentatomico (II).



Secondo gli AA. si può perciò chiaramente rilevare la presenza di un chelato dovuto ad un aggruppamento orto-diossi nel fenile laterale (III).



Disponendo di prodotti flavonici con ossidrili in posizione orto e vicinale nel fenile laterale e, talvolta, in posizione meta nel nucleo del benzopirone o nel fenile laterale stesso, ci siamo proposti di trovare una reazione che ci rivelasse, sulla soluzione alcolica della sostanza e, possibilmente, sulla macchia cromatografica, la presenza di questi aggruppamenti caratteristici, senza risentire dell'influenza dei gruppi chelanti 3-OH-4carbonile e 5-OH-4carbonile.

I risultati ottenuti sono stati soddisfacenti anche se, dato il numero relativamente limitato di prodotti a nostra disposizione, non è possibile trarre conclusioni che abbiano significato di regola generale.

Si è trovato che, facendo reagire, nelle condizioni specificate nella parte sperimentale, soluzioni alcoliche di prodotti con ossidrili orto, meta, vicinali nel fenile laterale con soluzione acquosa di tartrato ferrico potassico si ha, a seconda del pH al quale si fa avvenire la reazione, sviluppo di una colorazione che va dal bruno rosso

(6) H. HENECKA, *Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen*, Berlin, 1950, pag. 110, citato da L. H. Hörhammer (5).

al bruno verde per i prodotti orto e vicinali, mentre i meta non reagiscono.

La reazione negativa di prodotti con due gruppi ossidrilici in posizione meta nel fenile laterale (morina: 3, 5, 7, 2', 4'-pentaossiflavone) e di un flavanone con ossidrilici solo in meta (naringenina: 5, 7, 4'-triossiflavanone) è molto importante in quanto esclude che, nelle condizioni in cui operiamo, ci sia la possibilità di formazione di chelati fra il 5-OH e il carbonile in 4 (vedi naringenina) e il 3-OH e il carbonile in 4 (vedi morina). Lo sviluppo del colore osservato è pertanto da attribuirsi esclusivamente agli ossidrilici orto e vicinali presenti nella molecola. Che si tratti di complessi o chelati sul tipo (III) con lo ione ferrico che si complessa fortemente da un lato con i gruppi ossidrilici orto o vicinali della molecola flavonica e dall'altro con il radicale tartarico, è provato dal fatto che, dopo avvenuta la reazione, le soluzioni non danno reazione positiva per il ferro ione.

Abbiamo provato le sostanze a diversi pH, variando le concentrazioni reciproche di tampone, di sostanza, di reattivo. In una approssimata valutazione « a vista » si è notato che, mentre gli orto-ossi derivati rivelano una notevole intensità di colore a pH 8 (rimanendo le altre condizioni fissate come è detto nella parte sperimentale) e una colorazione debole a pH 5,7, i derivati vicinali si comportano invece in modo diverso dando una forte colorazione a pH 8, che persiste a pH 5,7, mentre i derivati in meta, come già accennato sopra, non danno alcuno sviluppo di colore visibile ai due pH considerati.

Abbiamo seguito l'andamento della reazione anche allo spettrofotometro, determinando gli spettri di assorbimento delle sostanze in un campo fra i 700 e i 360 m μ .

Si è così confermato che i prodotti con ossidrilici in meta o con gli aggruppamenti 5-OH-4carbonile e 3-OH-4carbonile non danno luogo ad alcuna reazione.

Le sostanze che possiedono gruppi ossidrilici in orto presentano, a pH 8, un massimo di assorbimento che subisce, a pH 5,7, uno spostamento ipsocromo di più di 30 m μ ; quelle invece con ossidrilici vicinali hanno uno spostamento ipsocromo del massimo, fra pH 8 e pH 5,7, di circa 20 m μ .

Si è applicata la reazione anche alle macchie cromatografiche delle sostanze con la tecnica descritta nella parte sperimentale. Si è visto che è possibile, su quantità di sostanza fino a 6-7 μ g, distinguere con buona approssimazione se il prodotto contiene gruppi orto o vicinali.

PARTE SPERIMENTALE

Soluzioni tampone

Sono state preparate miscele di fosfato potassico primario 0,15 M e fosfato sodico secondario 0,15 M secondo Sørensen e Clark a pH 3; 6,8; 5,7; 4,85.

Reattivo

Si sciolgono g 0,5 di tartrato ferrico potassico Carlo Erba in cm³ 100 di acqua distillata su b.m. Si può usare per tre giorni circa.

Soluzioni dei flavoni

Si sono preparate soluzioni in alcoole etilico contenenti, per cm³, circa mg 0,40 di sostanza. Si sono usati i seguenti composti:

Quercetina, 3, 5, 7, 3', 4'-pentaossiflavone (della ditta L. Light & Co. Ltd.) (°).

Rutina, 3 rannoglucoside del 3, 5, 7, 3', 4'-pentaossiflavone (della ditta L. Light & Co. Ltd.) (°).

Quercitrina, 3 rannoside del 3, 5, 7, 3', 4'-pentaossiflavone (della ditta L. Light & Co. Ltd.) (°).

Isoquercitrina, 3 glucoside del 3, 5, 7, 3', 4'-pentaossiflavone (isolato dai petali di *Spartium junceum*).

Miricetina, 3, 5, 7, 3', 4', 5'-esaossiflavone (isolato dal polline di *Acacia dealbata*).

Miricetin glucoside, 3 glucoside del 3, 5, 7, 3', 4', 5'-esaossiflavone (isolato dal polline di *Acacia dealbata*).

Robinetina, 3, 7, 3', 4', 5'-pentaossiflavone (gentilmente inviataci dal Prof. K. Freudenberg dell'Università di Heidelberg).

Morina, 3, 5, 7, 2', 4'-pentaossiflavone (isolata dal legno di *Morus alba*).

Luteolina, 5, 7, 3', 4'-tetraossiflavone (isolata dai petali di *Spartium junceum*).

Luteolin glucoside, 4' glucoside del 5, 7, 3', 4'-tetraossiflavone (isolato dai petali di *Spartium junceum*).

Naringenina, 5, 7, 4'-triossiflavanone (ottenuta per sintesi).

(°) Purificata per cromatografia su colonna di cellulosa Whatman (standard grade) sviluppando con n-butanolo saturo d'acqua, e successivamente per parecchie cristallizzazioni da alcoole acquoso.

Determinazione delle condizioni di reazione.

Per ogni classe di sostanze si è cercato di determinare le condizioni optimum di reazione. Per quanto riguarda *il tempo optimum per lo sviluppo del colore*, si è osservato che esso raggiunge un massimo di intensità entro 15' per decrescere poi lentamente. Ripor-
tiamo come esempio i dati ottenuti per la quercetina e la robinetina (cm³ 0,2 di soluzione alcolica) a pH 8 (cm³ 4 di tampone) con cm³ 0,3 di reattivo:

	Quercetina (µg 70)	Robinetina (µg 50)
lettura dopo 15'	$\lambda_{\max} = 435 \text{ m}\mu \quad E = 0,950$	$\lambda_{\max} = 445 \text{ m}\mu \quad E = 0,645$
» » 30'	$\lambda_{\max} = 435 \text{ m}\mu \quad E = 0,890$	$\lambda_{\max} = 445 \text{ m}\mu \quad E = 0,620$
» » 1 h	$\lambda_{\max} = 435 \text{ m}\mu \quad E = 0,800$	$\lambda_{\max} = 445 \text{ m}\mu \quad E = 0,600$

Quantità di *reattivo* maggiori di cm³ 0,3 (0,6; 1,2; 2,4) per circa µg 70-80 di sostanza portano ad una colorazione così intensa della soluzione di confronto che le determinazioni ad occhio o le letture allo spettrofotometro non sono più possibili.

La reazione si è fatta avvenire in presenza di *tamponi*, a pH 8,0; 6,8; 5,7; 4,8. Si è notato che a pH 8,0 i gruppi ossidrilici vicinali e orto, a differenza dei meta, si colorano intensamente in bruno mentre a pH 5,7 si possono distinguere i gruppi orto dai vicinali in quanto questi ultimi danno ancora una notevole colorazione. Si sono scelte perciò per le determinazioni soluzioni tampone a pH 8,0 e 5,7.

Per un regolare sviluppo della reazione è necessario operare in presenza di un eccesso di tampone; si sono avuti buoni risultati usando cm³ 4.

Variando la *quantità di sostanza* si è trovato che oltre i 90 µg l'incupimento del colore è tale che, se ad occhio è ben valutabile, anzi, forse più nettamente, è però impossibile controllare con letture allo spettrofotometro la reazione, in quanto si raggiungono valori molto elevati di E. Facendo queste prove, è stato possibile constatare come nel campo da 20 a 80 µg circa la reazione segue la legge di Lambert-Beer, cosa che ne potrebbe rendere possibile ed utile anche un'applicazione quantitativa.

Procedimento.

Si versano in tubi da saggio cm^3 4 di soluzione tampone seguiti da cm^3 0,2 di soluzione flavonica (circa 70-80 μg) e cm^3 0,3 di reattivo. Si prepara allo stesso modo un bianco contenente cm^3 0,2 di alcole etilico al posto della soluzione della sostanza.

Dopo 15' dall'aggiunta del reattivo si confrontano le colorazioni del bianco, del tubo a pH 8 e di quello a pH 5,7.

La lettura dei massimi allo spettrofotometro si effettua solo se la reazione è positiva ad almeno uno dei pH considerati.

Riportiamo in tabella i dati per le sostanze in esame:

Gruppi - OH in posizione	Sostanze	pH 8			pH 5,7			$\Delta\lambda_{\text{max}}$
		λ_{max}	C.	I.C.	λ_{max}	C.	I.C.	
vicinale » »	robinetina	445	B	+++	425	B	+++	20
	miricetina	445	B	+++	424	B	+++	21
	miricetin- 3-glucoside	408	B	+++	385	B	++	20
orto » » » »	quercetina	435	BV	+++	400	BP	+	35
	rutina	400	B	++	(<360)	—	—	> 40
	quercitrina	400	B	++	(<360)	—	—	> 40
	isoquercitrina	400	B	++	(<360)	—	—	> 40
	luteolina	385	BV	++	(<360)	—	—	> 40
meta » »	luteolin- 4'-glucoside	—	—	—	—	—	—	—
	naringenina	—	—	—	—	—	—	—
	morina	—	—	—	—	—	—	—

C. = colorazione; I.C. = intensità della colorazione; B = bruno; V. = verde; P. = pallido.

Applicazione alla cromatografia su carta.

Circa 10 μg di sostanza sono stati cromatografati su carta Whatman n. 1, eluendo con n-butanolo / ac. acetico / acqua (4:1:5). Le striscie, seccate all'aria, sono state spruzzate due volte con la soluzione tampone, asciugate di nuovo all'aria e spruzzate con il reattivo, diluito con acqua distillata 1:1. Si sono avuti buoni risultati impiegando il tampone a pH 8 e 6,8.

Nella tabella seguente sono riportati i risultati ottenuti:

Gruppi - OH in posizione	Sostanza	pH 8	pH 6,8
		colorazione	colorazione
vicinale	robinetina	bruna	bruna
»	miricetina	bruna	bruna
»	miricetin-3-glucoside	bruna	bruno-chiara
orto	quercetina	bruno-verde	—
»	rutina	bruna	—
»	quercitrina	bruna	—
»	isoquercitrina	bruna	—
»	luteolina	bruno-verde	—
meta	luteolin-4'-glucoside	—	—
»	naringenina	—	—
»	morina	—	—

È evidente come, anche sulle macchie cromatografiche, è possibile rilevare la presenza di ossidrili fenolici in posizione vicinale e orto.

RIASSUNTO

Gli AA. hanno messo a punto una reazione qualitativa per il riconoscimento di ossidrili fenolici in posizione orto e vicinale nei prodotti flavonici. La reazione è applicabile anche alle macchie cromatografiche.

Modena - Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università, 21 novembre 1957.

I pigmenti del *Ranunculus ficaria*

Il *Ranunculus ficaria* è una pianta erbacea, comune nei campi umidi e lungo i fossati della nostra regione. Per quanto ci risulta, non sono stati fatti studi sui pigmenti dei petali di questo fiore, se si eccettua una nota di T. Tammes (1) in cui l'A. riferisce sulla presenza di carotenoidi non ben identificati.

Studiando gli estratti benzenici, ci è stato possibile riscontrare la presenza di β -carotene, monoepossido di α -carotene accanto a minor quantità di α -carotene, di xantofilla e del suo epossido.

Dai successivi estratti metilalcolici, abbiamo potuto isolare ed identificare la rutina, 3-rannoglucoside della quercetina.

Nel corso delle estrazioni ci è stato possibile notare che con benzolo si ha lo scoloramento della sola faccia superiore del lembo del petalo, mentre le successive estrazioni idroalcoliche portano allo scoloramento tanto della faccia inferiore che dell'unghia dei petali. È perciò da ritenere che i pigmenti carotenoidi siano per la maggior parte localizzati nella faccia superiore, mentre le sostanze di natura flavonica sono situate nell'unghia e nella faccia inferiore del lembo del petalo.

PARTE SPERIMENTALE

PIGMENTI CAROTENOIDI

I petali (g 50), seccati per più giorni nel vuoto su idrato di potassio, vengono estratti otto volte per 30' su b.m. bollente, in pallone con refrigerante a ricadere, con cm³ 500 di benzolo distillato su sodio, in corrente di azoto e in presenza di una traccia di carbonato di calcio.

(1) *Flora*, 87, 205, 1900.

Estrazioni successive portano ad un recupero limitatissimo di pigmenti, per cui si desiste. Tentativi di estrazione con etere di petrolio (p.e. 30-50°) non portano a risultati apprezzabili.

Gli estratti benzenici si concentrano nel vuoto e in corrente di azoto su b.m. a 50-60°, al riparo della luce fino ad eliminazione pressochè completa del solvente. Il residuo, costituito da un denso sciroppo rosso-aranciato viene ripreso con pochi cm³ di benzolo, addizionato di un volume circa doppio di potassa metilalcolica al 5% e saponificato a ricadere su b.m. a 60° per circa un'ora, in corrente di gas inerte.

Dopo raffreddamento si versa in imbuto separatore, si diluisce con acqua e si aggiunge etere etilico esente da perossidi, in cui passano tutti i pigmenti polienici. L'etere, lavato con acqua fino a reazione neutra e seccato poi su solfato di sodio anidro per un'ora, viene evaporato a secco nel vuoto in corrente di azoto.

I pigmenti vengono poi divisi in epifasici ed ipofasici ripartendoli fra etere di petrolio e metanolo al 90%. L'epifase viene lavata con acqua, seccata su solfato di sodio anidro per un'ora e poi evaporata nel vuoto in corrente di azoto: è costituita da un denso olio giallo arancio.

I pigmenti ipofasici vengono trasportati in etere etilico esente da perossidi per diluizione con acqua; l'etere viene lavato, seccato ed evaporato nel vuoto pure in corrente di gas inerte; rimane un residuo densissimo rosso.

Epifase.

I pigmenti epifasici sono accompagnati da una notevole quantità di impurezze incolori, che si cerca di eliminare. Una discreta purificazione si ottiene con la solubilizzazione frazionata in etere di petrolio in cui i pigmenti, contrariamente alle impurezze, sono facilmente solubili.

I pigmenti così purificati si sciolgono nella minima quantità possibile di etere di petrolio e si cromatografano su colonna di idrato di calcio (cm 2x20), sviluppando con etere di petrolio. Dopo prolungato sviluppo, nella colonna si distinguono, dall'alto al basso, le seguenti zone:

- 1) 0,3 cm giallo, massimi di assorbimento (in CS₂) 503, 472 m μ .
- 2) 0,2 cm arancio massimi di assorbimento (in CS₂) 519, 483 m μ .
- 3) 0,2 cm giallo, massimi di assorbimento (in CS₂) 509, 477 m μ .

Le zone vengono separate meccanicamente, cluite con etere etilico esente da perossidi al 5% in metanolo, concentrate e ricromatografate per liberarle dalle tracce delle frazioni vicine.

Il pigmento della zona 3 (massimi di assorbimento in n-esano 474, 445, 421 m μ ; in cloroformio 484, 452 m μ) presenta i caratteri dell' α -carotene; quello della zona 2 (massimi di assorbimento in n-esano 476, 450, 426 m μ ; in cloroformio 497, 466 m μ) quelli del β -carotene.

L'identificazione delle sostanze è stata possibile solamente in base agli spettri e alla posizione nel cromatogramma, perchè i tentativi per cristallizzarle non sono riusciti a causa della piccola quantità delle sostanze e delle impurezze incolori che, nonostante le preliminari purificazioni, ancora le accompagnavano.

Il pigmento della zona 1 (massimi di assorbimento in etere di petrolio 470 e 442 m μ ; in cloroformio 483, 452 m μ) si isomerizza, per trattamento con cloroformio acido, in un pigmento con massimi di assorbimento a 480 e 450 m μ in solfuro di carbonio; 461 e 433 m μ in cloroformio. Gli spettri del pigmento e del suo prodotto di isomerizzazione ottenuto con cloroformio acido, la posizione nel cromatogramma al disopra del β -carotene, la colorazione azzurro pallida che sia il pigmento che il suo prodotto di isomerizzazione assunsero con acido cloridrico concentrato in soluzione eterica, inducono a ritenere che il pigmento sia il monoepossido di α -carotene, isomerizzabile, per azione degli acidi minerali in flavocromo.

Ipofase.

Si sciolgono i pigmenti nella minima quantità di benzolo anidro e si cromatografano su colonna di carbonato di zinco (cm 2x20), imbevuta in precedenza con benzolo in cui si era fatta gorgogliare ammoniacca anidra per neutralizzare le eventuali acidità presenti.

Dopo prolungato sviluppo con benzolo anidro, si distinguono dall'alto al basso, due zone che vennero separate meccanicamente ed cluite con etere etilico (esente da perossidi) al 5% in metanolo.

1) 0,5 cm giallo intenso, massimi di assorbimento (in CS₂) 501, 472 m μ .

2) 0,3 cm. rosso-arancio, massimi di assorbimento (in CS₂) 507, 476 m μ .

Il pigmento della zona 2 ha massimi di assorbimento in cloroformio 486, 457 m μ ; in etanolo 475, 446 m μ ; si colora con acido tricloro-

roacetico in blu; si scioglie in acido solforico concentrato dando una fugace colorazione verde che passa al blu. Il pigmento non si isomerizza con cloroformio acido e non dà la reazione degli epossidi. In base a tutti questi dati, si è identificato il pigmento come xantofilla.

Il pigmento della zona 1 (massimi di assorbimento in etanolo 472, 446 m μ ; in benzolo 482, 451 m μ), per trattamento con cloroformio acido si isomerizza in un altro con massimi di assorbimento in solfuro di carbonio a 479 e 450 m μ . Sia la soluzione eterea del pigmento che quella del suo prodotto di isomerizzazione impartiscono all'acido cloridrico al 30%, con cui vengono dibattuti, una colorazione azzurra che compare dopo pochi secondi ed è stabile per molte ore. In base agli spettri, al comportamento con cloroformio acido e con acido cloridrico concentrato si è identificato il pigmento come epossido di xantofilla, isomerizzabile con tracce di acido in una miscela di flavoxantina e crisantemaxantina, che hanno gli stessi massimi di assorbimento e differiscono fra di loro solamente per il comportamento verso l'acido cloridrico concentrato.

PIGMENTI FLAVONICI

Dopo aver allontanato il benzolo con una corrente calda di azoto, i petali vengono estratti con cm³ 500 di alcoole metilico al 70% su b.m. a ricadere per tre volte. Gli estratti riuniti si concentrano a piccolo volume nel vuoto a 40-50°. Si riprende il residuo sciropposo con circa due volte il suo volume di acqua tiepida e si aggiunge lentamente acetato neutro di piombo al 10% finchè non si ha più formazione di precipitato.

I sali di piombo giallo-bruni, raccolti per filtrazione e lavati con acqua tiepida, vengono trattati con acido solfidrico; si allontana per filtrazione il solfuro di piombo che viene lavato con metanolo acquoso.

La soluzione bruno-rossastra ottenuta si concentra a piccolo volume nel vuoto. La cromatografia su carta Whatman n. 1 ha dato:

Sostanza	R _f (punta) in n-but./ac. acetico/H ₂ O (4:1:5)	Colore U. V.
1 N	0,56	bruno
2 N	0,36	bruno
3 N	0,24	bruno

Glucoside 1 N.

Data la piccola quantità di estratto a disposizione, la separazione delle sostanze è stata effettuata cromatografando la soluzione applicata a striscia sottile su fogli di carta Whatman n. 1 e sviluppando con n-butanolo / ac. acetico / acqua (4:1:5). Dopo essiccamento all'aria, le striscie corrispondenti alla sostanza 1 N ($R_f = 0,56$), vengono ritagliate, tagliuzzate ed estratte lasciandole a contatto, a temperatura ambiente, con metanolo acquoso per 12 ore.

Gli estratti si concentrano a piccolo volume e, dopo riposo per parecchi giorni in ghiacciaia, si ottengono pochi milligrammi di una sostanza gialla polverulenta che, filtrata e seccata su anidride fosforica, fonde a 188-190° (microfusione secondo Kofler).

La soluzione alcolica si colora, con acido solforico concentrato, in giallo citrino; con soda caustica al 10% in giallo; con cloruro ferrico alcolico all'1% in verde bruno. Con magnesio e acido cloridrico concentrato dà, dopo qualche secondo, una colorazione rosso-viola; la reazione di C.W. Wilson (2) positiva indica che si tratta di un flavone o flavonolo; la reazione di L. Hörhammer e K. H. Müller (3) indica trattarsi di un flavone o un flavonolo con l'ossidrilico in 3 bloccato.

Circa 1 mg. di glucoside, sciolto in cm^3 1 di alcole e cm^3 1 di acido solforico 2 N si scalda per un'ora a 100°. Dopo raffreddamento l'aglicone viene estratto con etere etilico; l'etere, lavato con acqua e seccato su solfato di sodio anidro, è evaporato nel vuoto e il residuo sciolto in alcole etilico.

La soluzione alcolica dell'aglicone dà, con acido solforico concentrato, colorazione giallo citrina; con soda caustica diluita color giallo profondo; con cloruro ferrico alcolico 1% verde oliva.

Le reazioni di Wilson e di Hörhammer (l. c.) indicano che si tratta di un flavonolo.

Dai valori di R_f , dalle reazioni sulla macchia e dalla cromatografia in coppia e in miscela con quercetina campione, su carta Whatman n. 1, si rileva l'identità di questa sostanza con il flavonolo quercetina.

Lo spettro di assorbimento nell'U.V. conferma ulteriormente l'identità delle sostanze.

(2) J. Am. Chem. Soc., 61, 2303, 1939.

(3) Arch. Pharm., 287, 310, 1954.

TABELLA 1

Sostanza	R _f (punta) in				non trattata		+ NH ₃		+ AlCl ₃ 1%	
	I	II	III	IV	V.	U.V.	V.	U.V.	V.	U.V.
aglicone da IN	0,74	0,40	0,07	0,93	G	GOr	G	GF	G	GV
agl. + quercetina	0,74	0,42	0,07	0,93	G	GOr	G	GF	G	GV
quercetina	0,74	0,40	0,07	0,93	G	GOr	G	GF	G	GV

I = n-but/ac. acetico/acqua (4:1:5)
 II = fenolo saturo d'acqua
 III = ac. acetico/acqua (15:85)
 IV = acetato di etile saturo d'acqua
 V. = visibile; U.V. = luce di Wood
 G. = giallo; Or = oro; F = fluorescente;
 G. = verde.

I liquidi di idrolisi, neutralizzati con acqua di barite, dopo filtrazione vengono concentrati e cromatografati su carta Whatman n. 1. Rivelando con fialato di anilina si osservano due macchie:

Sostanza	R _f in	
	fenolo/acqua (4)	n-but/ac. acetico/acqua (4)
zucchero 1	0,39	0,18
glucosio	0,39	0,18
zucchero 2	0,59	0,37
ramnosio	0,59	0,37

La nostra sostanza è quindi un ramnoglicoside della quercetina.

Lo spettro di assorbimento nell'U.V. conferma che, come già si era dedotto dalle reazioni cromatiche, l'ossidrilico bloccato è quello in posizione 3 perciò verosimilmente il glucoside da noi isolato è da identificarsi con la rutina.

Il punto di fusione in miscela con rutina campione, non porta infatti ad alcun abbassamento.

La cromatografia su carta Whatman n. 1, in coppia ed in miscela con rutina campione, ha dato:

(4) S. M. PARTRIDGE, Biochem. J. 42, 238, 1948.

TABELLA 2

Sostanza	R _r (punta) in				non trattata		+ NH ₃	
	I	II	III	IV	V.	U.V.	V.	U.V.
Glucoside IN	0,57	0,46	0,60	0,15	G	B	G	O
IN + rutina	0,57	0,46	0,61	0,15	G	B	G	O
Rutina	0,57	0,46	0,60	0,15	G	B	G	O

abbreviazioni vedi tabella I; B = bruno; O = oera.

Spettri di assorbimento.

Gli spettri di assorbimento nell'U.V. delle sostanze in alcole etilico sono stati ottenuti con spettrofotometro Beckman DU.

Glucoside IN (rutina)

massimi: 361 m μ ; 258 m μ ; 310 m μ (flesso).

Aglicone da IN (quercetina)

massimi: 375 m μ ; 258 m μ .

RIASSUNTO

Gli AA. hanno isolato ed identificato, dai petali di *Ranunculus ficaria*, β -carotene, monoepossido di α -carotene, xantofilla ed epossido di xantofilla unitamente a piccole quantità di α -carotene, pigmenti localizzati per la maggior parte nella faccia superiore del lembo del petalo.

È stato inoltre estratto ed identificato, fra i pigmenti flavonici presenti nell'unghia e nella faccia inferiore del lembo del petalo, il 3-ramnoglucoside del 3, 5, 7, 3', 4'-pentaossiflavone.

Modena - Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università, 25 novembre 1957.

Sui pigmenti dello *Spartium junceum* (Nota III) Isolamento e costituzione di un nuovo glucoside della luteolina

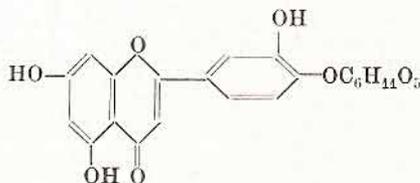
Prendendo in esame i sali ottenuti con acetato basico di piombo dagli estratti metilalcolici dei petali di *Spartium junceum* si è riusciti ad isolare un glucoside flavonico (in ragione del 0,023% dei petali secchi) che si presenta, dopo cristallizzazione da alcole etilico acquoso, in aghi gialli paglierini a p.f. 178-179°.

Questo glucoside, per idrolisi, ha dato una molecola di glucosio e una molecola di aglicone che all'analisi, dà valori corrispondenti alla luteolina (5, 7, 3', 4'-tetraossiflavone). L'identità di questo flavone viene inoltre confermata a mezzo delle reazioni colorate e degli spettri di assorbimento nell'U.V.

Il prodotto da noi isolato non corrisponde, per le sue proprietà fisiche e chimiche, nè al 7- nè al 5-monoglucoside del 5, 7, 3', 4'-tetraossiflavone, unici glucosidi della luteolina fino ad ora conosciuti.

Si tratta invece di un 4'-glucoside, prodotto rarissimo in natura anche fra gli altri flavoni. La sua struttura si è potuta confermare con le reazioni colorate che sfruttano il potere chelante delle sostanze flavoniche e dei loro prodotti di riduzione e per mezzo del metile parziale ottenuto per metilazione e successiva idrolisi del glucoside.

Al nuovo glucoside, per cui proponiamo il nome di *junceina*, spetta la formula:



Sull'analisi periodale di serie meteorologiche relative ad ampie regioni

In un precedente lavoro (1) si è accennato alla opportunità di applicare i metodi di analisi periodale a serie meteorologiche relative ad ampie regioni.

Si era, in particolare, presa in esame una serie pluviometrica relativa alla Nuova Zelanda. Detta serie era costituita dalle medie, per le singole annate, degli indici pluviometrici relativi a quell'annata delle varie stazioni di osservazione, intendendo per indice pluviometrico, di una certa stazione e per una certa annata, il rapporto, espresso, in percento, tra la precipitazione ivi registrata nell'annata in questione ed il valore normale della località.

Elaborando, per l'intera regione, la serie delle medie degli indici pluviometrici locali anzichè semplicemente la serie delle medie dei totali annui locali di precipitazione, si evita di dare maggior importanza alle località nelle quali le precipitazioni sono più abbondanti rispetto a quelle in cui esse sono più scarse.

L'analisi periodale, eseguita col metodo Verelli (2, 3), permise di individuare oscillazioni componenti alcune delle quali con periodi assai prossimi a noti cicli climatici. Tali oscillazioni, sufficientemente ampie e quasi persistenti, erano assai regolari, il che fece supporre che le irregolarità che talvolta si notano nelle onde ricavate da serie meteorologiche relative a singole stazioni, tendano ad elidersi a vicenda se si considerano opportune medie di dati registrati in diverse località di una stessa regione. Ciò permetterebbe sia, individuando onde più regolari, di meglio studiarne i caratteri e le eventuali correlazioni con altri fenomeni (ad esempio l'attività solare), sia di meglio mettere in luce le anomalie ed irregolarità delle onde locali.

Nel lavoro citato si accennava all'interesse che potrebbe avere l'esame mediante l'analisi periodale, di serie meteorologiche relative

a tutta la regione italiana. Un tale studio presenta però serie difficili, e ciò non soltanto per la mole di lavoro che richiede, ma soprattutto per la relativa scarsità di serie di valori annui sufficientemente lunghe e prive di lacune.

Il Mennella (4) pubblicava un anno fa uno studio su «L'andamento annuo della pioggia in Italia nelle osservazioni ultrasecolari». In tale lavoro l'autore riporta i totali semestrali, per il periodo dal settembre 1831 all'agosto 1951 e cioè per 120 consecutivi, delle precipitazioni registrate in tredici stazioni italiane: Torino, Milano, Parma, Modena, Bologna, Padova, Genova, Firenze, Perugia, Roma, Napoli, Locorotondo e Palermo.

Si è pensato di servirsi di questi dati per calcolare una serie di indici pluviometrici relativa all'Italia. All'uopo, per ogni singola stazione si sono calcolati i totali annui di precipitazione, per annate pluviometriche e cioè dal settembre all'agosto dell'anno successivo compreso; dalla media dei totali annui si è dedotto il valore normale della stazione in esame, il che ha permesso di calcolare l'indice pluviometrico locale delle singole annate.

Le medie degli indici pluviometrici delle diverse stazioni nella stessa annata hanno costituito una serie di indici pluviometrici medi, della quale si è eseguita l'analisi periodale col metodo Vercelli.

Questa serie di indici pluviometrici, relativi alla regione italiana per il periodo 1831-1951, può essere considerata meno indicativa dell'altra già studiata e relativa alla Nuova Zelanda, a causa del minor numero di serie locali da cui la prima è stata dedotta. Va però osservato che il numero di stagioni preso in considerazione per la serie della Nuova Zelanda non era costante, ma crescente dai primi anni agli ultimi, mentre nella serie italiana ora in esame le stazioni sono sempre le stesse; ne segue che la serie relativa all'Italia ne guadagna come omogeneità.

Riportiamo nella tabella che segue i valori dei termini di detta serie.

Le singole onde componenti sono già state isolate; è tuttora in corso di esecuzione l'eliminazione, nelle varie onde, delle perturbazioni in esse provocate da percentuali apprezzabili in esse presenti di altre oscillazioni periodiche di diverso periodo, e di conseguenza non si è ancora provveduto a calcolare i residui.

Appare tuttavia evidente fin da ora che i risultati confermano nelle linee generali quelli già ottenuti nell'altra analisi già citata, nel senso che le onde relative alle singole stazioni non tendono af-

INDICI PLUVIOMETRICI MEDI RELATIVI ALL'ITALIA

1831-32	94	1851-52	100	1871-72	96	1891-92	116	1911-12	99	1931-32	85
32-33	86	52-53	113	72-73	124	92-93	90	12-13	86	32-33	99
33-34	86	53-54	92	73-74	109	93-94	87	13-14	89	33-34	121
34-55	88	54-55	110	74-75	101	94-95	107	14-15	128	34-35	90
35-36	96	55-56	112	75-76	112	95-96	105	15-16	94	35-36	123
36-37	105	56-57	94	76-77	88	96-97	114	16-17	128	36-37	100
37-38	101	57-58	94	77-78	84	97-98	118	17-18	91	37-38	107
38-39	91	58-59	96	78-79	134	98-99	97	18-19	100	38-39	98
39-40	118	59-60	107	79-80	92	99-00	118	19-20	87	39-40	107
40-41	90	60-61	89	80-81	88	1900-01	109	20-21	106	40-41	111
41-42	99	61-62	84	81-82	87	01-02	124	21-22	65	41-42	86
42-43	108	62-63	115	82-83	119	02-03	93	22-23	93	42-43	74
43-44	73	63-64	90	83-84	86	03-04	109	23-24	101	43-44	82
44-45	127	64-65	98	84-85	102	04-05	112	24-25	84	44-45	77
45-46	88	65-66	89	85-86	105	05-06	105	25-26	86	45-46	76
46-47	119	66-67	87	86-87	94	06-07	89	26-27	96	46-47	86
47-48	95	67-68	105	87-88	108	07-08	103	27-28	94	47-48	97
48-49	85	68-69	109	88-89	103	08-09	88	28-29	105	48-49	80
49-50	101	69-70	111	89-90	102	09-10	98	29-30	93	49-50	91
50-51	100	70-71	94	90-91	88	10-11	114	30-31	86	50-51	99

fatto ad elidersi a vicenda (nonostante i loro periodi e le loro fasi non sempre coincidano in singoli intervalli parziali) ma piuttosto tendano a compensare reciprocamente le rispettive irregolarità.

Sono presenti così, oltre ad oscillazioni di breve periodo, onde con periodo assai prossimo a quello undecennale delle macchie solari, ai noti cicli climatici con periodi di cinque-sei e di otto anni, al ciclo di Wagner, di circa quindici anni ed al ciclo trentennale di Bruecker. L'asse medio, dopo un primo tratto quasi rettilineo, presenta un'ampia oscillazione con periodo di circa cinquanta anni.

Riservandomi di pubblicare, ad analisi terminata, un lavoro più dettagliato sull'argomento, ho inteso comunicare, in questa breve nota preliminare, i primi risultati, a carattere generale, dello studio in corso.

Modena, Ottobre 1956

BIBLIOGRAFIA

- (1) C. DEPIETRI — *Analisi periodale di una serie di indici pluviometrici relativa alla Nuova Zelanda*, «Pubbl. Oss. Geof. Univ. di Modena, N° 66, Geof. e Met.», IV, 6, Genova 1956.
- (2) F. VERCELLI — *Guida per l'analisi della periodicità dei diagrammi*, «Memoria CCLXXXV del Com. Talass. Ital. del C.N.R.», Venezia 1940.
- (3) F. VERCELLI — *Analisi periodale dei diagrammi*, «Tecn. Ital.», Nuova Serie II, N° 1-2, Trieste 1947.
- (4) C. MENNELLA — *L'andamento annuo della pioggia in Italia nelle osservazioni ultrasecolari*, «Centro Studi per la Geografia Fisica del C.N.R.», II, *Ricerche sulle variazioni storiche del clima italiano*, N° 13, Bologna 1956.

Un semplice generatore di impulsi a gradino

Per la messa a punto di amplificatori lineari di impulsi, occorre esaminare all'oscillografo la loro risposta ad impulsi di prova di forma nota e valutare le distorsioni introdotte dall'amplificatore.

Un impulso comunemente usato quale impulso di prova è quello rettangolare, la cui forma è rappresentata in fig. 1.

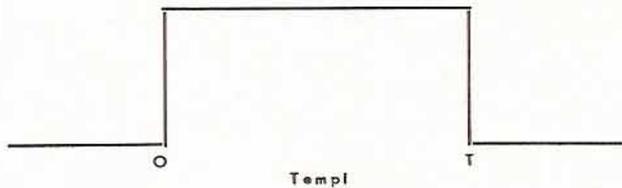


Fig. 1

Le prestazioni di un amplificatore si valutano generalmente dalla modalità della risposta alla parte in salita ed a quella piatta dell'impulso. Infatti, le capacità parassite dell'amplificatore ritardano la salita del segnale in uscita al suo valore finale e poichè, com'è noto, le capacità parassite determinano la frequenza di taglio superiore, si vede come dalla valutazione del tempo di salita si possa giungere a quello dell'estremo superiore della banda passante.

La fedele riproduzione della parte piatta dell'impulso è ostacolata dai circuiti di accoppiamento a resistenza e capacità e da quelli di polarizzazione catodica e di griglia schermo per cui si ha in uscita un tratto inclinato verso il basso. Poichè dalle capacità di accoppiamento dipende la frequenza di taglio inferiore, si vede come dalla risposta al tratto piatto dell'impulso si possa risalire alla valutazione di tale frequenza.

Ci si può approssimare alla realizzazione di impulsi rettangolari

« differenziando » impulsi triangolari per es. mediante il circuito di fig. 2 (1).

Consideriamo la risposta del circuito differenziatore ad un impulso triangolare come la successione di due risposte alle funzioni lineari:

$$e(t) = m t$$

ed

$$e(t) = - m t + V$$

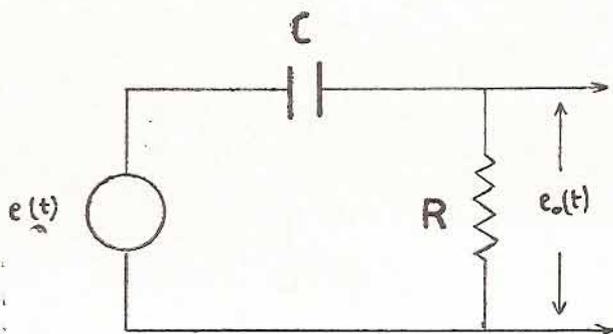


Fig. 2

Avremo allora dal circuito di fig. 2 l'equazione:

$$Ri + \frac{1}{C} \int i dt = m t$$

da cui:

$$R \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} i = m$$

(1) Si può dare conto dell'espressione « differenziare », con le seguenti considerazioni. Per il circuito di fig. 2 possiamo scrivere, in termini di frequenza complessa:

$$\frac{E_0(s)}{E(s)} = \frac{L[e_0(t)]}{L[e(t)]} = RCs \frac{1}{RCs + 1}$$

Se il circuito fosse un differenziatore ideale, avremmo:

$$\frac{E_0(s)}{E(s)} = Ks$$

Le due equazioni scritte mostrano che la differenza tra una vera differenziazione e le proprietà del circuito di fig. 2 è data dal fattore $1/(RCs + 1)$ che è circa 1 per piccoli valori di RC . In tal caso è:

$$E_0(s) = RCs E(s)$$

e quindi:

$$e_0(t) = RC \frac{d e(t)}{dt}$$

e quindi

$$(1) \quad \frac{di}{dt} = -\frac{1}{RC} i + \frac{m}{R}$$

La soluzione della (1) è:

$$(2) \quad i(t) = mC + Ke^{-\frac{1}{RC}t}$$

dove K è una costante.

Tenendo presente che per $t = 0$ dev'essere $i(0) = 0$, si ha:

$$K = -mC$$

Abbiamo allora l'integrale generale.

$$(3) \quad i(t) = mC \left(1 - e^{-\frac{1}{RC}t} \right)$$

La tensione ai capi di R sarà:

$$(3') \quad e_0(t) = mRC \left(1 - e^{-\frac{1}{RC}t} \right)$$

Tale tensione ha l'andamento illustrato in fig. 3.

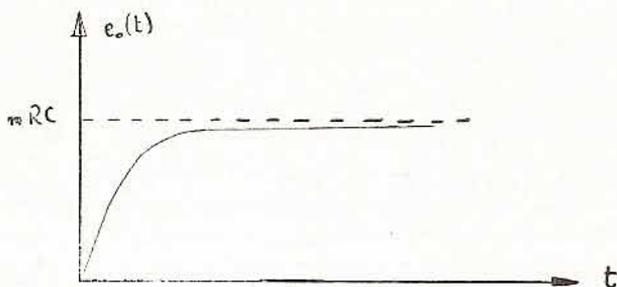


Fig. 3

Esso sarà tanto più prossimo a quello di una funzione a gradino quanto minore è il prodotto RC .

Per la seconda parte dell'impulso avremo l'equazione

$$(1') \quad \frac{di}{dt} = -\frac{1}{RC} i - \frac{m}{R}$$

la cui soluzione è:

$$(2') \quad i(t) = -mC + Ke^{-\frac{1}{RC}t}$$

Ora all'istante $t = 0$ il valore della corrente è:

$$i(0) = m C$$

Si può scrivere allora:

$$m C = - m C + K$$

e

$$K = 2 m C$$

Abbiamo perciò l'integrale generale:

$$(2'') \quad i(t) = m C \left(2 e^{-\frac{1}{RC} t} - 1 \right)$$

e per la risposta che chiameremo $e_0'(t)$:

$$(3'') \quad e_0'(t) = m R C \left(2 e^{-\frac{1}{RC} t} - 1 \right)$$

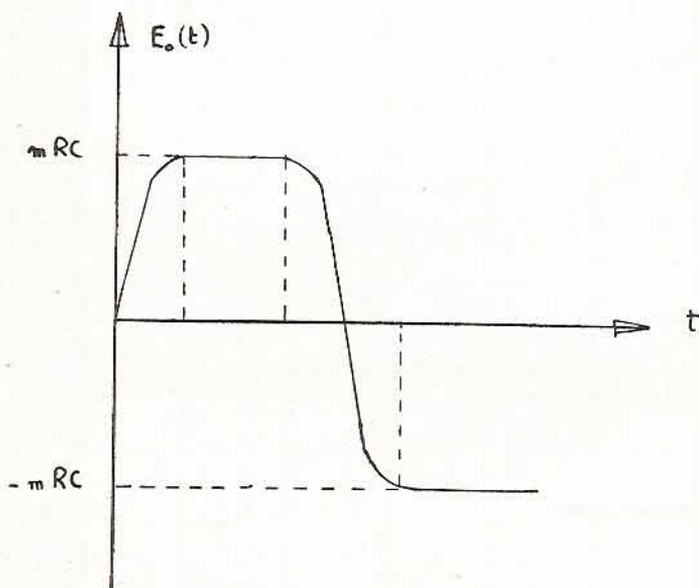


Fig. 4

La risposta del circuito di fig. 2 a un impulso triangolare si può ora, mediante le eq. (3') e (3''), rappresentare come in fig. 4, nella quale abbiamo chiamato con $E_0(t)$ la risposta totale, data in funzione del tempo.

Tenendo conto di quanto precedentemente detto, si è costruito perciò un generatore d'impulsi consistente di un generatore d'impulsi triangolari, di un circuito differenziatore e di un rettificatore, onde avere in uscita impulsi di una sola polarità.

Lo schema del circuito è dato in fig. 5.

Il circuito, comprendente il tubo 6 U 8 triodo-pentodo è un multivibratore asimmetrico con le costanti di tempo $R'_g C'_g$ ed $R''_g C''_g$ dei circuiti di accoppiamento molto diverse.

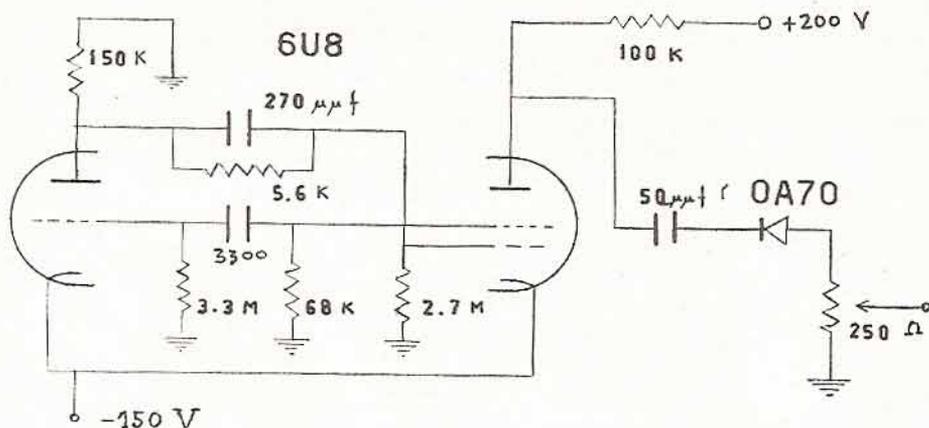


Fig. 5

Coi valori dei componenti il circuito indicati nello schema, si ottengono impulsi di forma pressochè triangolare, con ampiezza di circa 50 V.

Il vertice degli impulsi è molto arrotondato ed i due lati del triangolo hanno diversi valori assoluti del coefficiente angolare delle rette che li rappresentano.

Gli impulsi in uscita dal circuito differenziatore non avranno perciò la forma di fig. 4 (relativa ad un caso ideale) sia come durata dei tempi di salita e di discesa, sia come simmetria degli impulsi negativi e positivi.

Gli impulsi in uscita sono visibili in figura 6. Il loro tempo di salita è di circa 20 μ s e la durata circa 2 μ s con ampiezza di 0,4 V.

Il tempo di discesa è piuttosto lungo ma la forma degli impulsi ottenuti è più conveniente che non quella rettangolare poichè adatta alla messa a punto anche degli amplificatori provvisti di un circuito differenziatore in ingresso. Per la presenza di tale circuito infatti,

Fotografie dell'impulso
Tempo di salita dell'oscillografo: 0,035 μ sec.

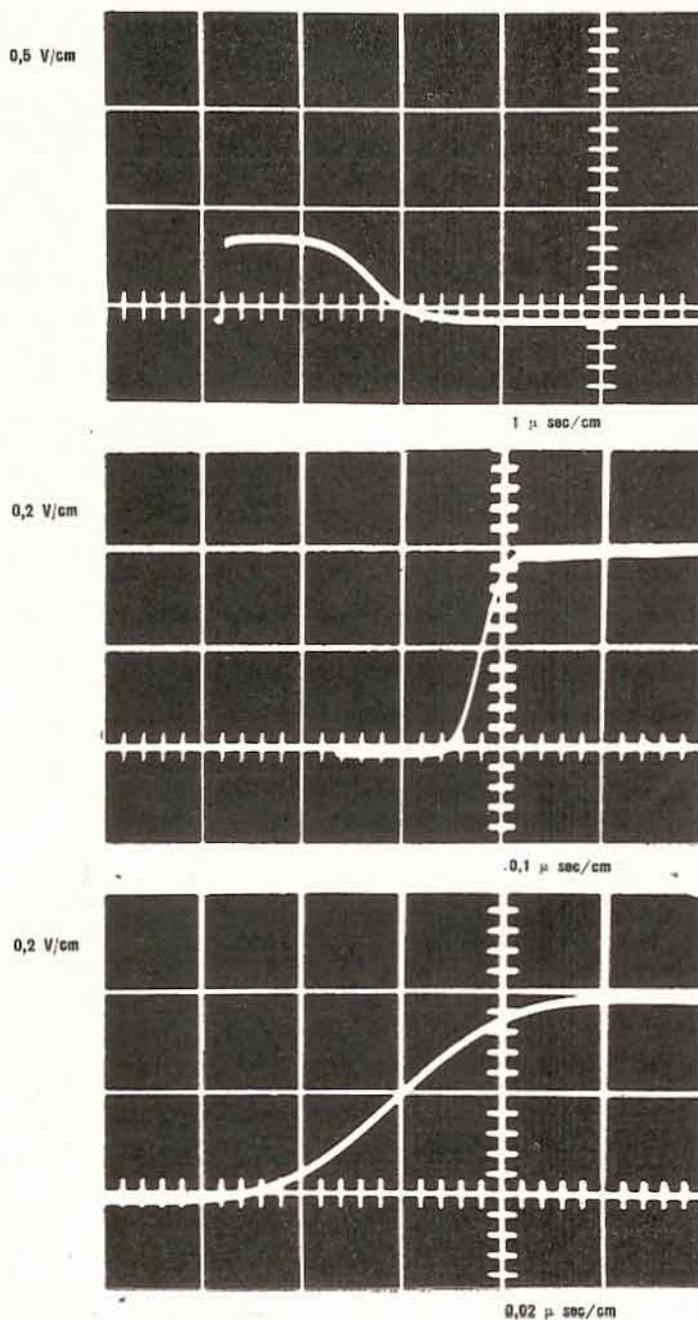


Fig. 6

la parte iniziale di un impulso rettangolare dà luogo a stretti impulsi positivi e quella finale ad ampi impulsi negativi che, amplificati e cambiati di segno potrebbero sovraccaricare lo stadio finale dell'amplificatore.

Rendendo lungo il tempo di discesa si evita la formazione di impulsi negativi troppo ampi.

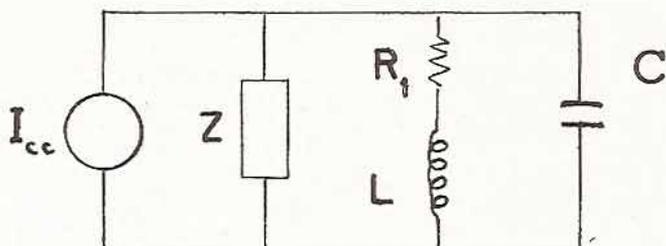


Fig. 7

Gli impulsi prodotti dal generatore in questione sono del tipo raccomandato da Elmore, ma di durata molto minore.

Riguardo all'ampiezza, essa è variabile nell'intorno di 0,5 V.

Tensioni minori non possono ottenersi regolando il potenziometro indicato nello schema senza che gli impulsi siano affetti da overshoot.

Ciò si comprende tenendo conto che, per i teoremi di Thevenin e di Norton, il circuito equivalente di quello di fig. 5 si può rappresentare come in fig. 7.

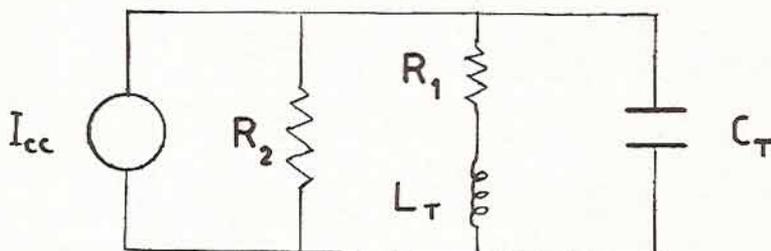


Fig. 8

L'impedenza Z è quella che risulterebbe sostituendo gli elementi attivi del circuito con le loro impedenze interne, il generatore di corrente I_{cc} è un generatore ideale con impedenza interna infinita, mentre R_1 è la parte di resistenza del potenziometro ai cui capi viene prelevata la tensione, L e C l'induttanza e la capacità parassite.

Possiamo derivare dal circuito equivalente di fig. 7 quello di fig. 8

dove si sono raggruppati gli elementi reattivi dell'impedenza Z con quelli parassiti del circuito d'uscita.

L'impedenza complessa del circuito è ora del tipo che compare nell'analisi degli amplificatori video shunt-compensati e si possono ripetere considerazioni note per quel tipo di analisi (2).

Per un valore di m (dato dalla relazione $m = \frac{\omega L_T}{R_1}$, dove ω è la pulsazione di taglio superiore) maggiore di 0,25, la risposta al gradino frontale dell'impulso presenta overshoot. Non si può quindi diminuire R_1 (e la tensione in uscita) oltre un certo limite.

E' possibile però applicare gli impulsi tramite un attenuatore esterno (3) avendo così a disposizione impulsi di prova per es. di 0,01 V. all'entrata di amplificatori in fase di messa a punto.

(2) Vedi per es. T. L. Martin; « Electronic Circuits », Prentice Hall Electrical Series.

(3) Vedi per es.: Elmore e Sands « Electronics experimental Techniques » Mc Graw-Hill Book Company.

BIBLIOGRAFIA

W. C. ELMORE - M. SANDS, *Electronics experimental Techniques*, Mc Graw-Hill
Book Company.

THOMAS L. MARTIN, *Electronic Circuits*, Prentice Hall Electrical Series.

INDICE DEL VOLUME LXXXVII - LXXXVIII

	Pag.
Consiglio di Presidenza	III
Elenco dei Soci nel biennio 1956-1957	» V
Elenco dei periodici scientifici	» VII
Processi verbali delle adunanze	» XVII
I. M. VEZZOSI — Cinetica di dissoluzione del Cadmio in acido cloridrico	» 1
F. BARACCHI - L. BARBANTI-SILVA - G. LOVERA - G. MAGNONI — Radioattività dei fanghi delle saline di Nirano	» 10
R. CAMERONI — Microdeterminazione quantitativa degli zuccheri e agliconi negli eterosidi flavonici naturali	» 14
C. DEPIETRI — Iperframmento con decadimento non mesonico osservato in emulsioni nucleari	» 23
F. BARACCHI — Un alimentatore stabilizzato a tensione d'uscita variabile per contatori a scintillazione	» 27
G. MAYR — Effetto delle condizioni ambientali sulle costanti fisiche	» 39
G. MELEGARI — La flora officinale del Parmense in rapporto con i lineamenti geologici del suolo	» 45
A. SPADA - R. CAMERONI — Sui pigmenti dello <i>Spartium junceum</i>	» 53
G. DIECI — Foraminiferi del Tortoniano dell'Appennino modenese	» 62
C. BONACINI - A. BRONZINI — Evento singolare osservato in una lastra nucleare	» 74
A. SPADA - R. CAMERONI — Sui pigmenti dello <i>Spartium junceum</i> (Nota II)	» 78
G. PEYRONEL - G. BARBIERI — Ricerche sui clatrati di idrochinone	» 87
G. PEYRONEL - G. BELMONDI - I. M. VEZZOSI — Ricerche sui complessi molecolari aromatici di $AgClO_4$	» 97
D. GARILLI - A. CATTANEO — Azione della luce sull'attività fenolastica	» 106
D. COPPINI - M. MONTORSI - A. SPADA — Eliminazione urinaria di aldosterone in soggetti sottoposti ad intervento operatorio	» 111
R. CAMERONI - M. T. BERNABEI — Determinazione qualitativa di gruppi fenolici in posizione orto e vicinale nei flavoni in soluzione e sulle macchie cromatografiche	» 118
Id. — I pigmenti del <i>Ranunculus ficaria</i>	» 125
A. SPADA - R. CAMERONI — Sui pigmenti dello <i>Spartium junceum</i> (nota III) Isolamento e costituzione di un nuovo glucoside della luteolina	» 132
C. DEPIETRI — Sull'analisi periodale di serie meteorologiche relative ad ampie regioni	» 133
F. BARACCHI — Un semplice generatore di impulsi a gradini	» 138

Finito di stampare il 23 aprile 1958
dalla Società Tipografica Editrice Modenese
